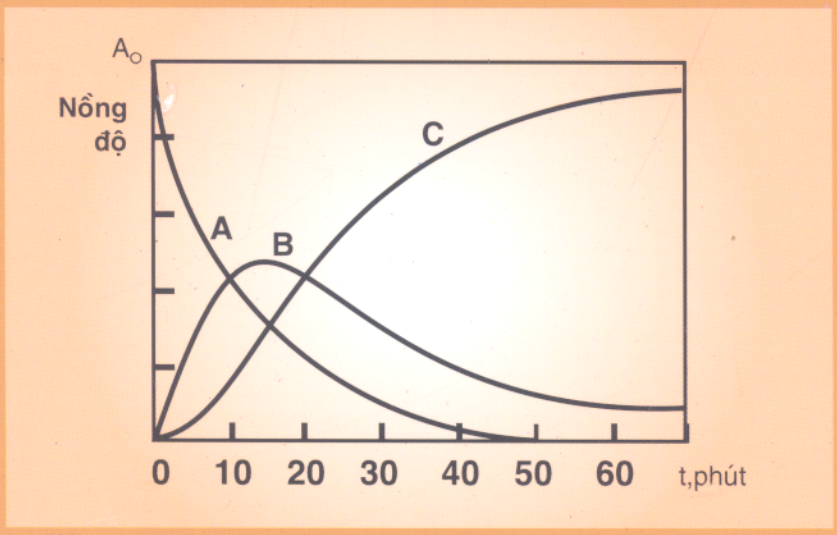
TRẦN VĂN NHÂN

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

HÓA LÍ

TẬP III

DÙNG CHO SINH VIÊN HÓA
CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC TỔNG HỢP VÀ SƯ PHẠM



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

TRẦN VĂN NHÂN

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

HÓA LÍ

TẬP III

ĐỘNG HÓA HỌC VÀ XÚC TÁC

Dùng cho sinh viên Hóa các trường đại học Tổng hợp và Sư phạm

(Tái bản lần thứ hai)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

MỤC LỤC

Trang

Chương I

TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG. CÁC PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC

§1. CÁC ĐIỀU KIỆN XẢY RA PHẢN ỨNG HÓA HỌC 9
1.1. Điều kiện nhiệt động học 9
1.2. Điều kiện động học 10

§2. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HÓA HỌC 12

§3. CÁC QUY LUẬT ĐỘNG HỌC ĐƠN GIẢN 15
3.1. Phản ứng bậc một 15
3.2. Phản ứng bậc hai 17
3.3. Phản ứng bậc ba 18
3.4. Phản ứng bậc n 20
3.5. Phản ứng bậc 0 21

§4. CÁC QUY LUẬT ĐỘNG HỌC PHỨC TẠP 22
4.1. Phản ứng thuận nghịch 22
4.2. Phản ứng song song 26
4.3. Phản ứng nối tiếp 30

§5. SỰ PHỤ THUỘC TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀO NHIỆT ĐỘ 35
5.1. Định luật Arrhenius 35
5.2. Năng lượng hoạt hóa thực và biểu kiến 37
5.3. Hiệu ứng bù trừ 38
5.4. Quan hệ giữa năng lượng hoạt hóa và hiệu ứng nhiệt của phản ứng cơ bản

§6. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC VÀ XỬ LÍ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM 41
6.1. Các phương pháp đo tốc độ phản ứng 41
6.1.1. Phương pháp tĩnh 41
6.1.2. Phương pháp dòng 42
6.1.3. Phương pháp phun 44
6.1.4. Phương pháp hồi phục cân bằng 44
6.2. Các phương pháp xác định bậc phản ứng và hằng số tốc độ phản ứng 45
6.2.1. Phương pháp dùng thông số vô thứ nguyên 45
6.2.2. Phương pháp tốc độ đầu (Van't Hoff) 48
6.2.3. Phương pháp dựa vào đường cong động học 49
6.2.3.1. Phương pháp vi phân đồ thị 49
6.2.3.2. Phương pháp một đường cong 49
6.2.3.3. Phương pháp hai đường cong 50
6.2.3.4. Phương pháp thời gian bán hủy 51
6.2.3.5 Phương pháp đoán và thử 52
6.2.4. Phương pháp dùng các đại lượng vật lí 54
6.2.4.1. Tương quan nồng độ và các tính chất vật lí 54

6.2.4.2. Phản ứng trong pha khí 55
6.2.4.3 Phản ứng trong dung dịch 60
6.2.5. Một số phương pháp đặc biệt xử lí các đường cong động học 63
6.2.5.1. Phương pháp Guggenheim 63
6.2.5.2. Phương pháp Mangelsdorph 64
6.2.5.3. Phương pháp Roseveare 64
6.2.5.4. Cách tính độ chính xác của hằng số tốc độ phản ứng 65
6.3. Các phương pháp xác định năng lượng hoạt hóa và thừa số trước hàm mũ 65
6.3.1. Phương pháp tính theo 2 nhiệt độ 66
6.3.2. Phương pháp đồ thị 67
6.3.3. Phương pháp bình phương tối thiểu 67
6.4. Một số phương pháp xác định cơ chế phản ứng 69

Chương II

CÁC THUYẾT VỀ PHẢN ỨNG CƠ BẢN

§7. THUYẾT VA CHẠM LƯỠNG PHÂN TỬ 78
7.1. Tính tần số va chạm lưỡng phân tử 78
7.2. Tính hằng số tốc độ phản ứng 81
7.3. Sự đưa thừa số định lượng vào biểu thức của k 82
7.4. So sánh biểu thức của k theo thuyết Arrhenius và thuyết va chạm 86
§8. THUYẾT PHỨC HOẠT ĐỘNG (TRẠNG THÁI CHUYỂN TIẾP)
8.1. Xây dựng bề mặt thế năng và đường phản ứng 86
8.2. Tính tốc độ phản ứng 88
8.3. Tính tổng trạng thái q^* của phức hoạt động 89
8.4. Hệ số đi qua χ 91
8.5. So sánh thuyết phức hoạt động và thuyết va chạm 92
8.5.1. Trường hợp đơn giản nhất : phản ứng giữa 2 nguyên tử 92
8.5.2. Trường hợp phức tạp hơn. Cách tính thừa số định hướng P 92
8.6. Biểu diễn hằng số tốc độ qua các hàm nhiệt động 95
8.6.1. Biểu thức chung 95
8.6.2. Biểu thức của k_r đối với phản ứng trong pha khí và trong dung dịch 96
8.7. Ý nghĩa của entropi hoạt hóa ΔS^* 97
8.8. Sự phụ thuộc đẳng động học và hiệu ứng bù trừ 98
8.9. Cách tính từ thực nghiệm các đại lượng ΔG^*_T, ΔH^* và ΔS^*_T, 98
8.9.1. Các hệ thức cần thiết 98
8.9.2. Các ví dụ 99
§9. PHẢN ỨNG ĐƠN PHÂN TỬ 102
9.1. Thuyết Lindemann 103
9.2. Thuyết Hinshelwood 105
9.3. Thuyết Kassel 106
9.4. Các số liệu thực nghiệm về phản ứng đơn phân tử 107
9.4.1. Thừa số k_o 107

9.4.2. Năng lượng hoạt hóa và nhiệt phản ứng 109
9.4.3. Ảnh hưởng của tạp chất

§10. PHẢN ỨNG TAM PHÂN TỬ
10.1. Áp dụng thuyết va chạm 111
10.2. Áp dụng thuyết phức hoạt động 114
10.3. So sánh thừa số k_o của các phản ứng đơn, lưỡng và tam phân tử 116

Chương III.

PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN

§11. NHỮNG ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG GỐC TỰ DO 117

§12. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN KHÔNG PHÂN NHÁNH 121
12.1. Các giai đoạn của phản ứng dây chuyền không phân nhánh 121
12.2. Động học của phản ứng dây chuyền không phân nhánh 123
12.3. Vai trò chất ức chế và thời gian cảm ứng 124

§13. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN PHÂN NHÁNH 124
13.1. Quy luật động học 124
13.2. Phản ứng $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ 127

§14. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN PHÂN NHÁNH SUY THOÁI 130

§15. NỔ NHIỆT 132

Chương IV

QUANG HÓA HỌC

§16. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN 138
16.1. Các giai đoạn của phản ứng quang hóa 138
16.2. Các định luật quang hóa 139
16.3. Hiệu suất lượng tử 141
16.4. Chất cảm quang 143
16.5. Năng lượng photon 143
16.6. So sánh phản ứng quang hóa và phản ứng nhiệt 145
16.7. Phản ứng quang hợp 146
16.8. Nhiếp ảnh 147

§17. SỰ KÍCH THÍCH ELECTRON VÀ CÁC QUÁ TRÌNH GIẢI HOẠT 148

§18. SỰ CHUYỂN DỜI ELECTRON. NGUYÊN LÍ FRANK-CONDON 151
18.1. Phổ hấp thụ electron 151
18.2. Phổ phát xạ electron 152
18.3. Sự phân li và tiền phân li phân tử 153

§19. NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH QUANG HÓA 154
19.1. Xác định thời gian sống của trạng thái kích thích 154
19.2. Xác định hằng số tốc độ của các quá trình giải hoạt 155

19.3. Xây dựng biểu đồ các mức năng lượng 157
19.4. Phương pháp xung ánh sáng 159

Chương V.

PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH

§20. NHỮNG ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH 162

§21. SỰ VA CHẠM TRONG DUNG DỊCH 165

§22. ÁP DỤNG THUYẾT PHỨC HOẠT ĐỘNG. ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI VÀ ÁP SUẤT 167
22.1. Ảnh hưởng của dung môi 167
22.2. Ảnh hưởng của áp suất 168

§23. TƯƠNG TÁC TĨNH ĐIỆN TRONG DUNG DỊCH. ẢNH HƯỞNG CỦA HẰNG SỐ ĐIỆN MÔI 171
23.1. Độ lớn của tương tác tĩnh điện 171
23.2. Ảnh hưởng của hằng số điện môi đến tốc độ phản ứng 171

§24. ẢNH HƯỞNG CỦA LỰC ION. HIỆU ỨNG MUỐI 176

§25. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH 178
25.1. Cơ chế phân tử 178
25.2. Cơ chế đồng li 179
25.3. Cơ chế dị li 180
25.3.1. Phản ứng di chuyển proton 180
25.3.2. Phản ứng di chuyển electron 181
25.3.3. Phản ứng thế 182

§26. QUAN HỆ GIỮA CẤU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG - HỆ THỨC TUYẾN TÍNH CỦA BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG TỰ DO 185
26.1. Phương trình Polanyi - Semenov 185
26.2. Phương trình Hammett 186
26.3. Phương trình Taft 191

Chương VI

XÚC TÁC ĐỒNG THỂ

§27. CÁC KHÁI NIỆM CHUNG VỀ XÚC TÁC 193
27.1. Định nghĩa chất xúc tác 193
27.2 Bản chất tác dụng của chất xúc tác 195
27.2.1. Vai trò chất xúc tác khi trong hệ có sự phân bố Maxwell Boltzmann về năng lượng. 195
27.2.2. Vai trò chất xúc tác khi trong hệ không có sự phân bố Maxwell Boltzmann về năng lượng 198
27.3. Phân loại các phản ứng xúc tác 200

§28. PHẢN ỨNG XÚC TÁC ĐỒNG THỂ TRONG PHA KHÍ 201
28.1. Phân biệt vai trò của "tiểu phân thứ ba" và chất xúc tác 201
28.2. Phản ứng xúc tác trong pha khí theo cơ chế gốc tự do 202

§29. PHẢN ỨNG XÚC TÁC AXIT BAZƠ TRONG DUNG DỊCH
29.1. Khái niệm về axit, bazơ và xúc tác axit bazơ 204
29.2. Xúc tác axit - bazơ đặc thù 204
29.3. Xúc tác axit - bazơ mở rộng 206
29.4. Quan hệ giữa hoạt tính xúc tác và lực axit, lực bazơ 207
29.5. Xúc tác axit trong môi trường axit đặc. Hàm axit 208
29.5.1. Hàm H_o (hàm Hammett) 209
29.5.2. Hàm H_R và H'_R 211
29.5.3. Quan hệ giữa hằng số tốc độ phản ứng và các hàm axit 211
§30. XÚC TÁC PHỨC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP 213
30.1. Sơ lược về cấu tạo phức chất 213
30.1.1. Cấu hình không gian 213
30.1.2. Phân loại các phối tử 215
30.2. Các phản ứng xúc tác phức kim loại chuyển tiếp 216
30.2.1. Phản ứng trao đổi phối tử 216
30.2.2. Phản ứng cộng oxi hóa và tách khử 216
30.2.3. Phản ứng xâm nhập và dịch chuyển phối tử 217
30.3. Xúc tác phức kim loại chuyển tiếp trong công nghiệp 218
30.3.1 Quá trình Wacker 218
30.3.2. Tổng hợp vinylaxetat 219
30.3.3. Tổng hợp oxo (hidrofomyl hóa olefin) 219
30.3.4 Cacbonyl hóa metanol thành axit axetic 221
30.3.5. Phản ứng trùng hợp α-olefin, xúc tác Ziegler Natta điều hòa lập thể 221
§31. Xúc tác enzim 224
31.1. Tính chất chung và phân loại 224
31.2. Động học phản ứng xúc tác enzim 227
31.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ 227
31.2.2. Biến thiên nồng độ theo thời gian 229
31.2.3. Ảnh hưởng của pH 230
31.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ 231
31.3. Cơ chế xúc tác enzim 231
§32. PHẢN ỨNG TỰ XÚC TÁC 233
32.1. Phương trình động học 233
32.2. Cách xác định hằng số tốc độ k 236
§33. PHẢN ỨNG KÈM NHAU 233

Chương VII

ĐỘNG HỌC VĨ MÔ

§34. SỰ ĐỒNG DẠNG GIỮA KHUẾCH TÁN VÀ TRUYỀN NHIỆT 242
§35. ĐỘNG HỌC KHUẾCH TÁN 244
35.1. Phản ứng bậc một 244
35.2. Vùng động học và vùng khuếch tán 245
35.3. Phản ứng trên bề mặt xốp 246

§36. SỰ CHÁY VÀ NỔ 249
§37. CHẾ ĐỘ NHIỆT CỦA CÁC PHẢN ỨNG DỊ THỂ PHÁT NHIỆT 251

Chương VIII.

XÚC TÁC DỊ THỂ

§38. ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ 253
38.1. So sánh xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể 253
38.2. Các giai đoạn phản ứng dị thể 254
38.3. Phân loại chất xúc tác dị thể 254
38.4. Phân loại cơ chế 254
38.5. Bề mặt đồng nhất và không đồng nhất 255
38.6. Những đặc trưng cơ bản của chất xúc tác dị thể 255
§39. CÁC CHẤT XÚC TÁC 257
39.1. Kim loại và bán dẫn 257
39.2. Chất xúc tác ion 258
39.3. Chất xúc tác nhiều cấu tử, chất biến tính, chất mang 260
39.4. Chất độc xúc tác 261
§40. ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ 263
§41. CÁC QUAN ĐIỂM VỀ NGUYÊN NHÂN XÚC TÁC 265
41.1. Quan điểm vật lí và hóa học 265
41.2. Vai trò của các yếu tố hình học và năng lượng Thuyết đa vị của Banladin 265
41.3. Các quan điểm electron về xúc tác 269
41.3.1. Lí thuyết lớp biên về hấp phụ hóa học 270
41.3.2. Lí thuyết electron về xúc tác bán dẫn của Volkenstein 272
41.4. Yếu tố tạo phức trong xúc tác dị thể 274
41.4.1. Thuyết trường tinh thể 275
41.4.2. Thuyết trường phối tử 278
§42. Ý NGHĨA CỦA XÚC TÁC CÔNG NGHIỆP VÀ ĐỜI SỐNG 281
42.1. Sản xuất axit sunfuric 281
42.2. Sản xuất phân đạm và axit nitric 281
42.3. Điều chế hiđro 282
42.4. Tổng hợp metanol 283
42.5. Tổng hợp Fischer – Tropsch 283
42.6. Crackinh xúc tác 284
42.7. Refominh xúc tác 284
42.8. Hiđro hóa xúc tác 285
42.9. Chất xúc tác trong tổng hợp hữu cơ, monome và polime 286
Tài liệu tham khảo 289

Chương I

TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG. CÁC PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC

§1. CÁC ĐIỀU KIỆN XẢY RA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Phản ứng hóa học chỉ xảy ra khi thỏa mãn những điều kiện sau đây :

1.1. Điều kiện nhiệt động học

Cũng như mọi quá trình phản ứng hóa học xảy ra theo chiều giảm năng lượng tự do, nghĩa là $\Delta G < 0$.

Trong hệ thức :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (1.1)$$

ΔG là biến thiên năng lượng tự do,

ΔH là hiệu ứng nhiệt,

ΔS là biến thiên entropi.

Từ (1.1) ta thấy phản ứng dễ có khả năng xảy ra nếu $\Delta H < 0$ và $\Delta S > 0$.

$\Delta H < 0$ là trường hợp phản ứng phát nhiệt, khi một số liên kết bị phá vỡ và hình thành các liên kết mới bền hơn, quá trình có khuynh hướng đi theo chiều giải phóng năng lượng.

Entropi đặc trưng cho độ hỗn loạn của hệ, $\Delta S > 0$ có nghĩa là độ hỗn loạn của sản phẩm lớn hơn chất phản ứng ban đầu, quá trình có khuynh hướng phá vỡ độ trật tự của hệ ban đầu.

Tuy nhiên hai khuynh hướng vừa xét thường ngược nhau. Ví dụ đối với phản ứng kết hợp thì $\Delta H < 0$ (phát nhiệt) nhưng ΔS cũng < 0 (giảm độ hỗn loạn). Trái lại đối với phản ứng phân li thì $\Delta S > 0$ (tăng độ hỗn loạn) nhưng ΔH cũng > 0 (thu nhiệt).

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì điều kiện $\Delta G = 0$ hay $\Delta H = T\Delta S$ chính là thể hiện sự tương đương của hai khuynh hướng đó.

Trong trường hợp hệ ở trạng thái không cân bằng, phản ứng chỉ có thể tự xảy ra theo chiều $\Delta G < 0$. Những phản ứng như thế gọi là *tự diễn biến*.

Trong thực tế hiệu ứng nhiệt ΔH có giá trị cỡ hàng chục kcal/mol, thường lớn hơn nhiều so với giá trị ΔS chỉ cỡ hàng chục cal/độ (đơn vị entropi). Cho nên ở nhiệt độ không quá cao khi $T\Delta S$ bé thì khả năng xảy ra phản ứng được quyết định bởi biến thiên $\Delta G \simeq \Delta H < 0$. Điều này giải thích nguyên lí Berthlot và Thomsen cho rằng ái lực các chất phản ứng càng cao nếu phản ứng phát nhiệt càng mạnh.

Lấy ví dụ phản ứng : $2H + O = H_2O$

$\Delta H = -221,2$ kcal/mol

$\Delta S = S_{(H_2O)} - 2S_{(H)} - S_{(O)} = 45,1 - 2.27,4 - 38,5 = -48,2$ cal/độ. mol

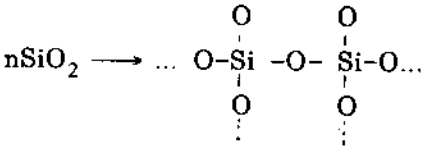
Trong điều kiện bình thường đại lượng

$$T\Delta S = 298\ (-48,2) = -14.363,6\text{cal/mol} = -14,364\ \text{kcal/mol}$$

là nhỏ hơn nhiều so với ΔH, vì vậy các nguyên tử kết hợp thành phân tử nước. Ở nhiệt độ cao $T\Delta S$ vượt ΔH, khi đó ΔG trở nên dương, phân tử nước không thể tồn tại mà phân li thành nguyên tử.

Như vậy để phán đoán chiều phản ứng ở nhiệt độ thấp, thông thường có thể dựa vào việc so sánh độ bền của các liên kết bị đứt và hình thành,.

Một ví dụ. Ta thấy CO_2 và SiO_2 là oxit của 2 nguyên tố cùng nhóm, nhưng SiO_2 trùng hợp thành chất rắn :



còn CO_2 ở trạng thái khí đơn phân tử. SiO_2 dễ dàng trùng hợp vì việc thay thế một liên kết đôi (Si = O) bởi 2 liên kết đơn (Si–O) kèm theo sự giải phóng năng lượng. Đối với CO_2 thì ngược lại, một liên kết đôi bền hơn 2 liên kết đơn, vì :

$$Q_{(C=O)} = 170\ \text{kcal/mol}$$
$$2Q_{(C-O)} = 164\ \text{kcal/mol}$$

do đó CO_2 tồn tại ở dạng khí đơn phân tử.

Các ví dụ trên minh họa sự liên quan giữa cấu tạo chất, nhiệt động học và khả năng phản ứng.

Những phản ứng có $\Delta G > 0$ không tự diễn biến.

Nếu ΔG chỉ dương ít và nếu ΔS cũng dương, thì khi nâng cao nhiệt độ ta có thể làm cho $-T\Delta S$ trở nên đủ âm để đổi dấu ΔG. Khi đó phản ứng có thể xảy ra. Ví dụ muốn phân li phân tử thành nguyên tử phải nâng cao nhiệt độ.

Nếu ΔG rất dương, cỡ 100 kcal/mol hoặc hơn nữa, thì việc cung cấp nhiệt năng gặp nhiều khó khăn, vì thông thường các phản ứng chỉ được tiến hành dưới 1000°C ; trong trường hợp này để thực hiện phản ứng người ta phải cung cấp năng lượng dưới dạng điện năng hoặc quang năng.

Phản ứng điện phân, phản ứng quang hợp là những ví dụ của phản ứng không tự diễn biến.

1.2. Điều kiện động học

Điều kiện $\Delta G < 0$ là cần nhưng chưa đủ, nó cho phép dự đoán khả năng xảy ra phản ứng nhưng không đảm bảo là phản ứng chắc chắn xảy ra. Ví dụ nhiều phản ứng ion xảy ra hầu như tức thời, nhưng có nhiều phản ứng có $\Delta G < 0$ xảy ra vô cùng chậm hoặc trong thực tế không xảy ra, ví dụ nhiều phản ứng oxi hóa ở nhiệt độ phòng.

Việc xảy ra phản ứng còn đòi hỏi những điều kiện động học thuận lợi cho việc đứt và hình thành các liên kết hóa học.

a) Trước hết các phân tử của các chất phản ứng phải va chạm với nhau. Sự va chạm phân tử xảy ra dễ dàng ở pha khí hoặc pha lỏng. Chính vì vậy người ta thường tiến hành phản ứng trong các pha này. Phản ứng trong pha rắn xảy ra theo một cơ chế khác. Ảnh hưởng của tần số va chạm phân tử đến tốc độ phản ứng thể hiện qua định luật tác dụng khối lượng (2–5).

b) Không phải va chạm nào cũng dẫn đến phản ứng. Khi va chạm bình thường (va chạm đàn hồi) hai tiểu phân chỉ tiến gần đến khoảng cách ứng với bán kính hiệu dụng khí động học (4 ÷ 5 Å). Sự tiến gần hơn nữa gặp phải sức đẩy giữa các tiểu phân. Bán kính tác dụng hóa học của nguyên tử thường là cỡ anstron, cho nên chỉ những va chạm mạnh gọi là va chạm hoạt động, trong đó tổng động năng của 2 tiểu phân va chạm đạt đến một giá trị nhất định ứng với hàng rào thế năng mới dẫn đến phản ứng. Độ cao của hàng rào thế năng bằng năng lượng dư tối thiểu mà các tiểu phân phản ứng cần có so với năng lượng trung bình của hệ để phản ứng có thể xảy ra được gọi là năng lượng hoạt hóa.

Những phản ứng có năng lượng hoạt hóa quá lớn thường xảy ra chậm hoặc trong thực tế không xảy ra. Trái lại nhiều phản ứng giữa hai ion ngược dấu, ví dụ H^+ và OH^-, hoặc giữa hai gốc tự do hoạt động không cần có năng lượng hoạt hóa thì xảy ra hầu như tức thời.

Sự tồn tại của năng lượng hoạt hóa là một đặc điểm của phản ứng hóa học và được biểu thị bằng định luật Arrhenius (5 – 1).

c) Sự định hướng va chạm cũng là một đòi hỏi của điều kiện động học. Trừ trường hợp va chạm nguyên tử, va chạm phân tử chỉ có hiệu quả nếu các phân tử được định hướng tương hỗ thích hợp, nghĩa là hướng theo chiều thuận lợi cho việc đứt và hình thành các liên kết. Đòi hỏi này càng cần thiết đối với những phân tử phức tạp. Như vậy trong rất nhiều va chạm hoạt động, chỉ có một số ít, có khi một phần triệu hay ít hơn, là dẫn đến phản ứng.

Đòi hỏi này được thể hiện qua thừa số định hướng hay thừa số xác suất P trong biểu thức (7.17) của thuyết va chạm (chương II).

d) Trong trường hợp va chạm giữa hai nguyên tử, ví dụ phản ứng :

$$H + H \rightarrow H_2,$$

tuy yêu cầu về sự định hướng ở đây không đặt ra (vì nguyên tử có đối xứng cầu) nhưng phản ứng chỉ xảy ra nếu trong hệ có thêm một chất thứ ba M. Sự có mặt của chất thứ ba (M) được thể hiện qua phương trình .

$$H + H + M \rightarrow H_2 + M$$

M có thể là một phân tử bất kì hoặc thành bình phản ứng.

Khi hai nguyên tử hiđro va chạm với nhau động năng của chúng rất lớn nhưng năng lượng đó chỉ được tập trung tại một liên kết duy nhất là liên kết H...H do đó liên kết không bền và phân tử bị phân li thành các nguyên tử ban đầu. Vai trò của chất thứ ba M chính là nhận phần năng lượng thừa để làm bền phân tử mới được hình thành. Trong trường hợp va chạm giữa các phân tử phức tạp năng lượng thừa này được phân tán vào các liên kết trong phân tử, vì vậy sự có mặt của chất thứ ba không còn cần thiết.

Ta đã xét những điều kiện động học đối với phản ứng đơn giản xảy ra qua một va chạm, một động tác cơ bản hay một giai đoạn. Thông thường phản ứng hóa học là phức tạp nghĩa là xảy ra qua nhiều giai đoạn. Tìm hiểu các giai đoạn là tìm hiểu cơ chế phản ứng. Nói chung trong các giai đoạn trung gian những tiểu phân đặc biệt

hoạt động, quyết định sự diễn biến của phản ứng được hình thành. Các tiểu phân trung gian có thể là nguyên tử, gốc tự do, phân tử bị kích thích, phức không bền v.v.. Nghiên cứu các điều kiện hình thành hoặc phân hủy các tiểu phân hoạt động này và khả năng phản ứng của chúng cũng rất cần thiết đối với phản ứng phức tạp.

g) Cuối cùng có nhiều phản ứng chỉ xảy ra khi có mặt của một chất có tác dụng làm tăng tốc độ phản ứng nhưng không bị tiêu hao trong phản ứng. Những chất đó được gọi là chất xúc tác. Các phản ứng xúc tác rất phổ biến trong kĩ thuật cũng như trong sinh vật.

Trên đây chúng ta đã xét một số điều kiện động học chi phối sự diễn biến của phản ứng. Sự tính toán cho thấy một phân tử khí trong điều kiện bình thường va chạm với các phân tử khác 1 tỉ lần trong 1 giây. Như vậy nếu không có sự ràng buộc của điều kiện động học thì phản ứng nào cũng xảy ra tức thời. Trong thực tế số tiểu phân phản ứng ít hơn rất nhiều so với số tiểu phân va chạm.

Vì vậy để cho một lượng chất nhất định phản ứng hết cần có thời gian, sự có mặt của biến số thời gian là một đặc điểm quan trọng của các phương trình động học.

Qua việc xem xét các điều kiện phản ứng trên đây có thể nêu lên nội dung của môn động hóa học như sau.

1. Động hóa học nghiên cứu các quy luật diễn biến của phản ứng hóa học theo thời gian, sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào điều kiện phản ứng và môi trường (nồng độ, áp suất, nhiệt độ, chất xúc tác v.v..)

2. Động hóa học nghiên cứu cơ chế phản ứng, bản chất và vai trò của các tiểu phân trung gian hoạt động (ion, gốc tự do, phức không bền v.v..) các giai đoạn cơ bản và tập hợp của chúng tạo ra phản ứng tổng cộng.

3. Động hóa học nghiên cứu mối quan hệ giữa cấu tạo chất và khả năng phản ứng, giữa hằng số tốc độ phản ứng và các đặc trưng nhiệt động và cấu tạo chất.

§2. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Tốc độ phản ứng hóa học được định nghĩa bằng *biến thiên của số phân tử chất phản ứng trong đơn vị thể tích và đơn vị thời gian.*

Nếu phản ứng được tiến hành ở điều kiện thể tích không đổi thì tốc độ phản ứng bằng biến thiên của nồng độ chất phản ứng trong đơn vị thời gian.

Giả sử nồng độ của một trong các chất phản ứng ở thời điểm t bằng C và ở thời điểm $t + \Delta t$ bằng $C - \Delta C$, tốc độ trung bình của phản ứng trong khoảng thời gian $t \div t + \Delta t$ là :

$$\overline{W} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Tốc độ phản ứng ở thời điểm cho sẵn (tốc độ tức thời) là giới hạn của biểu thức trên khi $\Delta t \to 0$:

$$W = -\frac{dC}{dt} \qquad (2.1)$$

Đối với chất phản ứng $dC < 0$, nên muốn cho tốc độ là đại lượng dương cần viết dấu trừ.

Tốc độ phản ứng cũng có thể xác định bằng sự biến thiên của nồng độ C của một trong các sản phẩm phản ứng, khi đó ta có :

$$W = \frac{dC'}{dt} \tag{2.2}$$

Tốc độ phản ứng xác định theo (2.1) hoặc (2.2) không đơn trị, vì biến thiên nồng độ của các chất khác nhau phụ thuộc vào hệ số tỉ lượng.

Ví dụ trong phản ứng

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

biến thiên nồng độ H_2 gấp ba lần biến thiên nồng độ N_2 và gấp rưỡi biến thiên nồng độ NH_3.

Sự không đơn trị nói trên có thể loại trừ nếu trong biểu thức tính tốc độ phản ứng các biến thiên nồng độ được chia cho các hệ số tỉ lượng tương ứng, chẳng hạn trong ví dụ trên ta có :

$$W = -\frac{dC_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dC_{NH_3}}{dt} \tag{2.3}$$

Một cách tổng quát, trong phản ứng hóa học được mô tả bởi phương trình tỉ lượng :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2$$

Vì biến thiên nồng độ tỉ lệ với hệ số tỉ lượng,

$$-\Delta C_1 : -\Delta C_2 : \Delta C'_1 : \Delta C'_2 = \nu_1 : \nu_2 : \nu'_1 : \nu'_2,$$

hoặc $-\frac{\Delta C_i}{\nu_i} = \frac{\Delta C'_k}{\nu'_k}$ cho nên biến thiên tốc độ phản ứng có thể viết dưới dạng :

$$W = W_i = W_k = -\frac{1dC_i}{\nu_i dt} = \frac{1dC'_k}{\nu'_k dt} \tag{2.4}$$

Biểu thức (2.4) chỉ khác với (2.1)và (2.2) bởi thừa số cố định $1/\nu_i$ hoặc $1/\nu'_k$ cho nên mỗi một biểu thức đó đều có thể dùng để xác định tốc độ phản ứng. Biểu thức (2.4) có ưu điểm hơn là cho một giá trị của tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào chất ta chọn, tuy nhiên trong thực tế người ta vẫn dùng rộng rãi các biểu thức (2.1) và (2.2).

Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ các chất phản ứng, nhiệt độ, áp suất, tính chất của môi trường và các điều kiện khác.

Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ các chất phản ứng được xác định bởi *định luật tác dụng khối lượng* của Guldberg và Waage (1867) mà ở dạng động học có thể phát biểu như sau : *tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với tích nồng độ các chất phản ứng*. Đối với phản ứng được mô tả bởi phương trình tỉ lượng (2.3) thì theo định luật này tốc độ

$$W = kC_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \tag{2.5}$$

Hệ số tỉ lệ k được gọi là *hằng số tốc độ phản ứng*, đó là tốc độ phản ứng khi nồng độ của mỗi chất phản ứng đều bằng đơn vị.

Cần lưu ý rằng định luật tác dụng khối lượng biểu diễn bằng biểu thức (2.5) chỉ chính xác đối với phản ứng cơ bản khi người ta không phát hiện được một chất trung gian nào ở giữa chất phản ứng và sản phẩm phản ứng.

Nếu phương trình tỉ lượng (2.3) mô tả một phản ứng phức tạp đi qua nhiều giai đoạn, nghĩa là phản ứng tổng cộng của nhiều phản ứng cơ bản khác nhau thì trừ một số ít trường hợp, nói chung biểu thức (2.5) không còn đúng.

Các số mũ ν_1, ν_2 trong phương trình tốc độ (2.5) được gọi là *bậc riêng của phản ứng* theo từng cấu tử A_1, A_2. Tổng các số mũ $\nu_1 + \nu_2$ là *bậc chung* của phản ứng.

Số tiểu phân các chất phản ứng cùng va chạm trong phản ứng cơ bản được gọi là *độ phân tử* hay *phân tử số*.

Như vậy nếu phản ứng (2.3) là cơ bản thì bậc chung của phản ứng và độ phân tử được biểu thị bằng cùng một con số $\nu = \nu_1 + \nu_2$.

Nếu $\nu = 1$ phản ứng là bậc 1 và đơn phân tử.

Nếu $\nu = 2$ phản ứng là bậc 2 và lưỡng phân tử.

Nếu $\nu = 3$ phản ứng là bậc 3 và tam phân tử.

Nếu phản ứng (2.3) là phức tạp thì cần lưu ý những điểm sau đây. Một là khái niệm độ phân tử trở nên không có nghĩa ở đây, nó chỉ dùng cho phản ứng cơ bản. Hai là phương trình tốc độ không thể suy ra từ phương trình tỉ lượng, mà phải xác định bằng thực nghiệm trong từng trường hợp cụ thể. Nói chung phương trình tốc độ có dạng phức tạp. Trong những trường hợp mà phương trình tốc độ có thể biểu diễn dưới dạng hàm lũy thừa thì khái niệm bậc phản ứng vẫn được dùng bình thường nhưng các số mũ chỉ bậc riêng ở đây nói chung không trùng với các hệ số tỉ lượng trong phương trình tỉ lượng :

Ta lấy một số ví dụ sau đây để minh họa.

Ví dụ về phản ứng đơn giản :

1) Phản ứng $CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + CO + H_2$ là bậc một và đơn phân tử.

$$W = k[CH_3OCH_3]$$

2) Phản ứng $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ là bậc hai và lưỡng phân tử

$$W = k[H_2][I_2]$$

3) Phản ứng $O_2 + 2NO \rightarrow 2NO_2$ là bậc ba và tam phân tử.

$$W = k[O_2][NO]^2$$

Ví dụ về phản ứng phức tạp :

4) Phản ứng $CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$ là phản ứng phức tạp bao gồm hai giai đoạn :

a) $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3C(OH)CH_2$ (chậm)

b) $CH_3C(OH)CH_2 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$ (nhanh)

Trong một phản ứng nhiều giai đoạn kế tiếp nhau tốc độ chung của phản ứng bằng tốc độ của giai đoạn chậm nhất. Ở đây giai đoạn (a) là chậm nhất (giao đoạn quyết định tốc độ) cho nên áp dụng biểu thức (2.5) ta có :

$$W = W_a = k_a[CH_3COCH_3] \qquad (2.6)$$

Ta thấy trong phản ứng 4 có hai chất phản ứng nhưng phương trình động học lại là bậc một.

5) Phản ứng : $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ là phức tạp bao gồm 2 giai đoạn :

a) $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl_2$ (nhanh)

b) $NOCl_2 + NO \rightarrow 2NOCl$ (chậm)

Vì giai đoạn (b) là chậm nên $W = W_b = k[NOCl_2][NO]$

Mặt khác vì giai đoạn (a) là nhanh nên có thể xem nó ở trạng thái cân bằng đặc trưng bằng hằng số cân bằng K_a :

$$K_a = \frac{[NOCl_2]}{[NO][Cl_2]} \text{ hoặc } [NOCl_2] = K_a[NO][Cl_2]$$

Thay giá trị của $[NOCl_2]$ vào biểu thức của tốc độ ta rút ra :

$$W = W_b = k_b K_a [NO]^2 [Cl_2] = k[NO]^2[Cl_2] \qquad (2.7)$$

Vậy phản ứng là bậc ba nhưng không phải là tam phân tử.

6) Phản ứng

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

là một phản ứng phức tạp, phương trình tốc độ tìm ra bằng thực nghiệm có dạng :

$$W = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k_2\left(\frac{[HBr]}{[Br_2]}\right)} \qquad (2.8)$$

Ta thấy ở đây phương trình tốc độ không có dạng hàm lũy thừa nên khái niệm bậc phản ứng cũng không dùng được.

Tóm tắt những điều vừa trình bày ta có thể rút ra mấy nhận xét sau đây :

a) Nếu phản ứng là đơn giản thì tốc độ của nó nhất thiết được biểu diễn bởi định luật tác dụng khối lượng (ví dụ 1.3), nhưng ngược lại, nếu tốc độ phản ứng tuân theo định luật tác dụng khối lượng thì điều đó chưa đủ để kết luận phản ứng là đơn giản (ví dụ 5).

b) Nếu phương trình tốc độ tuân theo định luật tác dụng khối lượng thì chưa thể nói gì về tính đơn giản hay phức tạp của phản ứng, nhưng nếu phương trình tốc độ không tuân theo định luật tác dụng khối lượng thì đó là dấu hiệu chắc chắn của phản ứng phức tạp (ví dụ 6).

Như vậy sự thiết lập phương trình tốc độ (phương trình động học) của phản ứng có thể cho những thông tin nhất định về cơ chế phản ứng.

Phương pháp nghiên cứu cơ chế phản ứng dựa vào các quy luật động học gọi là *phương pháp động học*. Ngoài ra để xác định cơ chế phản ứng còn có nhiều phương pháp khác, ví dụ phương pháp cộng hưởng từ, phương pháp khối phổ, phương pháp đồng vị v.v... Nội dung các phương pháp đó được trình bày ở mục 6.

§3. CÁC QUY LUẬT ĐỘNG HỌC ĐƠN GIẢN

3.1. Phản ứng bậc một

Tốc độ của phản ứng bậc một phụ thuộc bậc một vào nồng độ C của chất phản ứng :

$$W = -\frac{dC}{dt} = kC \qquad (3.1)$$

Sau khi tách biến số và lấy tích phân ta nhận được :

$$-\ln C = kt + I \qquad (3.2)$$

Hằng số tích phân I có thể xác định từ điều kiện đầu : khi t = 0 ; C = C_o, do đó

$$I = -\ln C_o \qquad (3.3)$$

Thay giá trị I vào (3.2) ta nhận được :

$$\ln \frac{C_o}{C} = kt \qquad (3.4)$$

hoặc

$$C = C_o e^{-kt} \qquad (3.5)$$

Biểu thức (3.5) được biểu diễn bằng đồ thị trên hình 3.1. Từ đồ thị ta thấy trong phản ứng bậc một nồng độ chất phản ứng giảm theo hàm mũ với thời gian.

Từ (3.4) nếu đặt $C_o/C = e$ nhận được

$$t = t_e = 1/k \qquad (3.6)$$

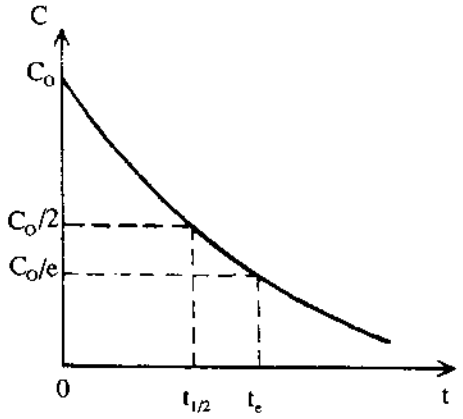
t_e gọi là thời gian đặc trưng (qua thời gian t_e nồng độ chất phản ứng giảm e lần).

Cũng từ (3.4) nếu đặt $C_o/C = 2$ nhận được

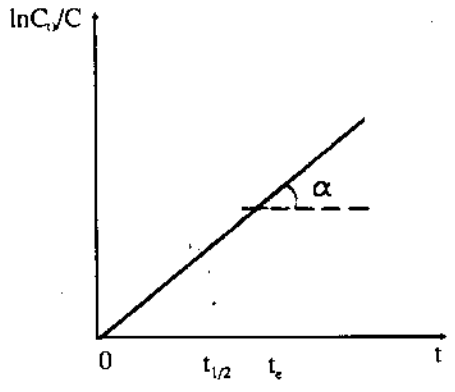
$$t = t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k} \qquad (3.7)$$

$t_{1/2}$ được gọi là thời gian bán hủy (qua thời gian $t_{1/2}$ nồng độ chất phản ứng giảm một nửa). Ta có nhận xét thời gian bán hủy của phản ứng bậc một không phụ thuộc nồng độ và tỉ lệ nghịch với hằng số tốc độ phản ứng.

Từ (3.4) ta có thể thấy $\ln C_o/C$ phụ thuộc tuyến tính thời gian. Từ độ dốc của đường thẳng biểu diễn $\ln C_o/C$ - t có thể xác định được hằng số tốc độ k (hình 3.2)



Hình 3.1
Phản ứng bậc một
Nồng độ chất phản ứng giảm
theo hàm mũ với thời gian



Hình 3.2
Phản ứng bậc một $\ln C_o/C$ phụ thuộc
tuyến tính thời gian, $tg\alpha = k$

Ví dụ về phản ứng bậc một : phản ứng phân hủy etyl bromua

$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$; phân hủy nitơ oxit $N_2O = N_2 + O$;

phân hủy gốc tự do $C_3H_7 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$; các phản ứng phân hủy phóng xạ, phản ứng $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$ trong môi trường nước và các phản ứng khác.

3.2. Phản ứng bậc hai

Trường hợp I. Giả thiết ta có phản ứng :

	A	+	B	→ sản phẩm
t = 0 :	a		b	0
t :	(a − x)		(b − x)	x

trong đó a và b là nồng độ đầu, còn (a − x) và (b − x) là nồng độ của hai chất phản ứng ở thời điểm t.

Giả thiết ta có phương trình tốc độ :

$$W = \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) \qquad (3.8)$$

Tách biến số và lấy tích phân ta được :

$$\frac{dx}{(a - x)(b - x)} = \frac{1}{b - a}\left[\frac{1}{(a - x)} - \frac{1}{(b - x)}\right] dx = kdt$$

$$\frac{1}{b - a} \ln \frac{(b - x)}{(a - x)} = kt + I \qquad (3.9)$$

Hằng số tích phân I có thể xác định từ điều kiện đầu : khi t = 0 ; x = 0, do đó

$$I = \frac{1}{b - a} \ln \frac{b}{a} \qquad (3.10)$$

Thay I vào (3.9) ta nhận được :

$$\frac{1}{b - a} \ln \frac{a(b - x)}{b(a - x)} = kt \qquad (3.11)$$

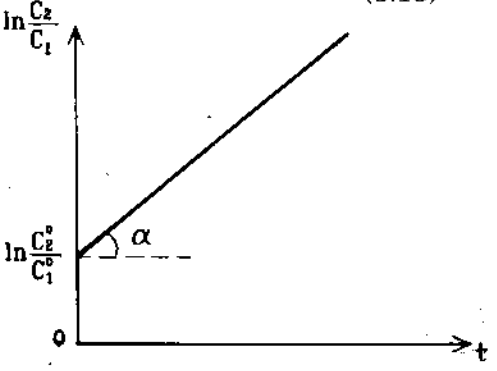
Nếu kí hiệu C_1^o và C_2^o là nồng độ đầu, còn C_1 và C_2 là nồng độ ở thời điểm t của A và B thì hệ thức (3.11) có thể viết dưới dạng :

$$\frac{1}{C_2^o - C_1^o} \ln \frac{C_1^o C_2}{C_1 C_2^o} = kt \qquad (3.12)$$

hoặc

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = (C_2^o - C_1^o)kt + \ln \frac{C_2^o}{C_1^o} \qquad (3.13)$$

Từ (3.13) ta nhận thấy đối với phản ứng kiểu này thì $\ln(C_2/C_1)$ phụ thuộc tuyến tính vào thời gian và đường biểu diễn có độ dốc bằng $(C_2^o - C_1^o)k$ và cắt trục tung tại $\ln(C_2^o/C_1^o)$ (hình 3.3.).



Hình 3.3
Phản ứng bậc hai
Trường hợp $W = kC_1C_2$.
$\ln C_2/C_1$ phụ thuộc tuyến tính t
$tg\alpha = (C_2^o - C_1^o)k$

Trường hợp II.

Trong trường hợp vừa xét nếu $C_1 = C_2 = C$, hoặc nếu tốc độ phụ thuộc vào nồng độ của một chất phản ứng duy nhất thì biểu thức của tốc độ sẽ có dạng :

$$W = \frac{dC}{dt} = kC^2 \qquad (3.14)$$

Sau khi tách biến số và lấy tích phân ta được :

$$\frac{1}{C} = kt + I \tag{3.15}$$

Từ điều kiện đầu $C = C_o$ khi $t = 0$ rút ra

$$I = \frac{1}{C_o} \tag{3.16}$$

Thay I vào (3.15) ta được :

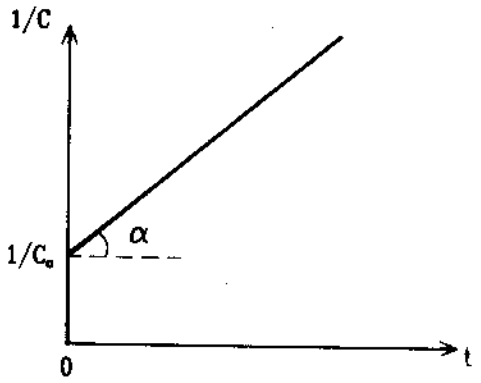
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_o} + kt \tag{3.17}$$

Từ (3.17) nếu thay $C = C_o/2$ ta tính được thời gian bán hủy $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_o} \tag{3.18}$$

Đối với phản ứng bậc 2 thời gian bán hủy tỉ lệ nghịch với nồng độ chất phản ứng. Từ (3.17) có thể nhận xét là đối với phản ứng loại này, nghịch đảo của nồng độ phụ thuộc tuyến tính vào thời gian. Đường thẳng biểu diễn 1/C - t có độ dốc bằng k và cắt trục tung tại $1/C_o$ (hình 3.4).

Một số ví dụ phản ứng bậc hai : phản ứng $H_2 + I_2 = 2HI$ là một trong số ít phản ứng lưỡng phân tử được nghiên cứu khá đầy đủ ; phản ứng phân hủy $2NOCl = 2NO + Cl_2$; phản ứng tái kết hợp gốc tự do $CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \rightarrow C_2H_6$ v.v...



Hình 3.4
Phản ứng bậc hai
Trường hợp $W = kC^2$
1/C phụ thuộc tuyến tính t
$tg\alpha = k$

3.3. Phản ứng bậc ba

Trường hợp I.

Giả thiết ta có phản ứng :

$$A + B + C \rightarrow \text{sản phẩm},$$

trong đó C_1^o, C_2^o, C_3^o là nồng độ đầu, còn C_1, C_2, C_3 là nồng độ ở thời điểm t của ba chất phản ứng.

Giả thiết phương trình tốc độ có dạng :

$$W = -\frac{dC_1}{dt} = kC_1C_2C_3 \tag{3.19}$$

Vì $$C_1^o - C_1 = C_2^o - C_2 = C_3^o - C_3$$

do đó $$C_2 = C_2^o - C_1^o + C_1;\ C_3 = C_3^o - C_1^o + C_1$$

và $$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1(C_2^o - C_1^o + C_1)(C_3^o - C_1^o + C_1) \tag{3.20}$$

Việc lấy tích phân (3.20) cho kết quả :

$$\frac{1}{(C_3^o - C_1^o)(C_1^o - C_2^o)} \ln\frac{C_1}{C_1^o} + \frac{1}{(C_1^o - C_2^o)(C_2^o - C_3^o)} \ln\frac{C_2}{C_2^o} + \frac{1}{(C_2^o - C_3^o)(C_3^o - C_1^o)} \ln\frac{C_3}{C_3^o} = kt$$

hoặc

$$\frac{1}{(C_1^o - C_2^o)(C_2^o - C_3^o)(C_3^o - C_1^o)} \ln \left(\frac{C_1}{C_1^o}\right)^{(C_2^o - C_3^o)} \left(\frac{C_2}{C_2^o}\right)^{(C_3^o - C_1^o)} \left(\frac{C_3}{C_3^o}\right)^{(C_1^n - C_2^n)} = kt$$

Trường hợp II.

a) Giả thiết ta có phản ứng :

$$2A + B \longrightarrow \text{sản phẩm}$$

trong đó C_1^o và C_2^o là nồng độ đầu, còn C_1, C_2 là nồng độ ở thời điểm t của hai chất phản ứng A và B.

Giả thiết phương trình tốc độ có dạng :

$$W = -\frac{dC_1}{dt} = kC_1^2C_2 \qquad (3.21)$$

Vì $C_1^o - C_1 = 2(C_2^o - C_2)$

do đó $C_2 = C_2^o - \frac{C_1^o}{2} + \frac{C_1}{2}$

và $$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1^2\left(C_2^o - \frac{C_1^o}{2} + \frac{C_1}{2}\right) \qquad (3.22)$$

Ta có :

$$\frac{1}{C_1^2\left(C_2^o - \frac{C_1^o}{2} + \frac{C_1}{2}\right)} = \frac{p}{C_1^2} + \frac{q}{C_1} + \frac{r}{\left(C_2^o - \frac{C_1^o}{2} + \frac{C_1}{2}\right)}$$

(p, q, r là các hằng số). Việc lấy tích phân cho kết quả :

$$\frac{2}{(2C_2^o - C_1^o)}\left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_1^o}\right) + \frac{2}{(2C_2^o - C_1^o)^2} \ln \frac{C_2^oC_1}{C_1^oC_2} = kt \qquad (3.23)$$

Hệ thức này áp dụng cho các phản ứng, ví dụ :

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$; $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ v.v..

b) Trong trường hợp phản ứng bậc ba được biểu diễn bởi phương trình tỉ lượng :

$$A + B \rightarrow \text{sản phẩm}$$

còn phương trình tốc độ vẫn có dạng như trên, $-\frac{dC_1}{dt} = kC_1^2C_2$

thì ta có : $C_1^o - C_1 = C_2^o - C_2$; $C_2 = C_2^o - C_1^o + C_1$

$$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1^2(C_2^o - C_1^o + C_1)$$

Việc lấy tích phân cho kết quả :

$$\frac{1}{C_2^o - C_1^o}\left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_1^o}\right) + \frac{1}{(C_2^o - C_1^o)^2} \ln \frac{C_2^oC_1}{C_1^oC_2} = kt \qquad (3.24)$$

Nếu kí hiệu a và b là nồng độ đầu, (a - x) và (b - x) là nồng độ ở thời điểm t của A và B thì (3.24) có thể viết dưới dạng :

$$k = \frac{1}{t(b-a)}\left[\frac{x}{a(a-x)} + \frac{2,303}{(b-a)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right] \qquad (3.25)$$

Phản ứng giữa triphenylmetyl clorua và metanol trong dung môi benzen là một ví dụ về phản ứng loại này :

$$(C_6H_5)_3CCl + CH_3OH \longrightarrow (C_6H_5)_3\ COCH_3 + HCl$$

Trường hợp III.

Tốc độ phản ứng bậc ba có thể phụ thuộc bậc ba vào nồng độ C của một chất phản ứng duy nhất.

Biểu thức tốc độ của phản ứng có dạng :

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3 \qquad (3.26)$$

Lấy tích phân của (3. 26) và lưu ý điều kiện đầu, $C = C_o$ khi $t = 0$, ta thu được :

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_o^2} = 2kt \qquad (3.27)$$

Như vậy nghịch đảo của bình phương nồng độ chất phản ứng phụ thuộc tuyến tính vào thời gian.

Thời gian bán hủy $t_{1/2}$ có thể tính từ (3.27) bằng cách thay $C = C_o/2$:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kC_o^2} \qquad (3.28)$$

Ví dụ về phản ứng bậc ba là phản ứng tam phân tử $O_2 + 2NO \rightarrow 2NO_2$ (phản ứng ngược lại là lưỡng phân tử $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$). Trường hợp phản ứng kết hợp các nguyên tử $H + H + M \rightarrow H_2 + M$ đã xét ở trên cũng là tam phân tử nhưng có thể xem như phản ứng bậc hai vì nồng độ M không đổi.

Thực vậy, ta có thể viết :

$$W = kC_M . C_H^2 = k'C_2^2$$

3.4. Phản ứng bậc n

Chúng ta đã xét các quy luật động học của phản ứng bậc 1; 2 và 3. Trường hợp bậc phản ứng lớn hơn 3 không gặp. Tuy nhiên đối với nhiều phản ứng phức tạp, nhất là phản ứng xúc tác dị thể thường gặp bậc phân số, ví dụ bậc n = 1/2 ; 3/2 ...

Xét trường hợp tốc độ phản ứng phụ thuộc bậc *n* vào nồng độ C của một chất duy nhất, ta có :

$$W = -\frac{dC}{dt} = kC^n \qquad (3.29)$$

Lấy tích phân và lưu ý điều kiện đầu, $C = C_o$ khi $t = 0$, nhận được :

$$\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}} = (n-1)\ kt, \qquad n \neq 1 \qquad (3.30)$$

Thời gian bán hủy $t_{1/2}$ tính được khi thay $C = C_o/2$ trong (3.30)

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{kC_o^{n-1}(n-1)} \qquad (3.31)$$

Một số ví dụ phản ứng bậc phân số : phản ứng biến đổi ortho thành para hiđro $O\text{-}H_2 \rightarrow p\text{-}H_2$ (n = 3/2), phản ứng hình thành photgen trong pha khí $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ (n = 3/2 theo Cl_2 và n_{Cl_2} = 1 theo CO), phản ứng phân hủy ozon được xúc tác bởi clo $2O_3 = 3O_2$ (n = 3/2) và nhiều phản ứng xúc tác dị thể

3.5. Phản ứng bậc không

Tốc độ phản ứng bậc không không phụ thuộc nồng độ chất phản ứng, vì vậy.

$$W = -\frac{dC}{dt} = kC^o = k \qquad (3.32)$$

Lấy tích phân (3. 32) ta được

$$C_o - C = kt \qquad (3.33)$$

nghĩa là nồng độ chất phản ứng giảm tuyến tính theo thời gian.

Từ (3.33) ta tính được thời gian bán hủy.

$$t_{1/2} = \frac{C_o}{2k} \qquad (3.34)$$

Một số phản ứng xúc tác dị thể thường xảy ra theo quy luật bậc không.

Để tiện sử dụng, ở bảng 3 - 1 ghi tóm tắt một số công thức cần thiết của những phản ứng đã xét.

Bảng 3.1. ***Các quy luật động học đơn giản***

Bậc phản ứng	Phương trình động học	Hằng số tốc độ	Thời gian bán hủy
1	$-\frac{dC}{dt} = kC$	$k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_o}{C}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}$
2	$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1C_2$	$k = \frac{1}{t(C_2^o - C_1^o)}\ln\frac{C_1^oC_2}{C_2^oC_1}$	ít dùng
	$-\frac{dC}{dt} = kC^2$	$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o}\right)$	$t_{1/2} = \frac{1}{kC_o}$
3	$-\frac{dC}{dt} = kC^3$	$k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_o^2}\right)$	$t_{1/2} = \frac{3}{2kC_o^2}$
n (n ≠ 1)	$-\frac{dC}{dt} = kC^n$	$k = \frac{1}{(n-1)t}\left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}}\right)$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_o^{n-1}}$
0	$-\frac{dC}{dt} = k$	$k = \frac{1}{t}(C_o - C)$	$t_{1/2} = \frac{C_o}{2k}$

§4. CÁC QUY LUẬT ĐỘNG HỌC PHỨC TẠP

4.1. Phản ứng thuận nghịch

Trong mục 3 các phản ứng được giả thiết xảy ra một chiều. Trong thực tế mỗi phản ứng cơ bản đều là thuận nghịch, nghĩa là bên cạnh *phản ứng thuận* được mô tả bởi phương trình tỉ lượng.

$$\sum \nu_i A_i \rightarrow \sum \nu'_K A'_K$$

còn xảy ra *phản ứng nghịch* được mô tả bởi phương trình .

$$\sum \nu'_K A'_K \rightarrow \sum \nu_i A_i$$

Sự kết hợp hai phản ứng một chiều trên đây là phản ứng thuận nghịch :

$$\sum \nu_i A_i \rightleftharpoons \sum \nu'_K A'_K \qquad (4.1)$$

Tốc độ của phản ứng thuận nghịch bằng hiệu của tốc độ phản ứng thuận và nghịch, nghĩa là :

$$W = -\frac{1}{\nu_i}\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\nu'_k}\frac{dC'_K}{dt} = kC_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \ldots - k'C_1^{\nu'_1} C_2^{\nu'_2} \ldots \qquad (4.2)$$

trong đó k và k' tương ứng là hằng số tốc độ của phản ứng thuận và nghịch.

Giả thiết ở thời điểm đầu t = 0, nồng độ sản phẩm $C_K = 0$, khi đó tốc độ phản ứng W đạt giá trị cực đại. Theo thời gian, tốc độ phản ứng chậm dần, cho đến khi tốc độ hai phản ứng thuận và nghịch bằng nhau, tốc độ W = 0, phản ứng đạt trạng thái cân bằng.

Khi cân bằng, từ điều kiện W = 0 ta rút ra

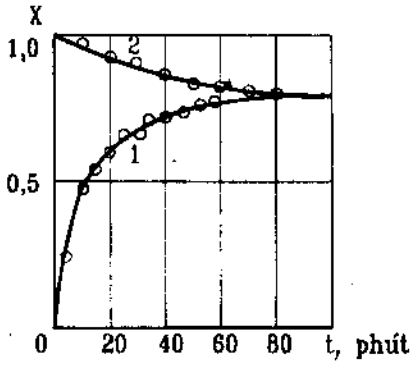
$$kC_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \ldots = k'C_1^{\nu'_1} C_2^{\nu'_2} \ldots \qquad (4.3)$$

hoặc

$$\frac{C_1^{\nu'_1} C_2^{\nu'_2} \ldots}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \ldots} = \frac{k}{k'} = K \qquad (4.4)$$

Đại lượng K được gọi là hằng số cân bằng, đối với một phản ứng K chỉ phụ thuộc nhiệt độ, không phụ thuộc nồng độ, nói cách khác tỉ lệ các nồng độ được mô tả bởi biểu thức (4.4) có giá trị không đổi, không phụ thuộc vào trị số tuyệt đối của C_i và C_k, cũng như không phụ thuộc vào cách đi đến cân bằng từ phía thuận hay phía nghịch.

Để minh họa ta có thể lấy ví dụ phản ứng thuận nghịch $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$. Đây là phản ứng lưỡng phân tử điển hình trong pha khí. Sự diễn biến của phản ứng từ trái sang phải cũng như từ phải sang trái và sự đạt cân bằng được biểu diễn bằng các đường cong trên hình 4.1. Trên hình vẽ x là tỉ số giữa nồng độ HI và nồng độ của cả 3 chất trong hệ (ở đây nồng độ $[I_2] = [H_2]$. Ta thấy theo thời gian x tiến dần đến một giá trị cố định, không phụ thuộc trạng thái ban đầu của hệ.



Hình 4.1.
Phản ứng hình thành và phân hủy HI ở 448°C.
1. Hình thành HI
2. Phân hủy HI. $X = \frac{[HI]}{[HI] + 2[I_2]}$

Quan hệ giữa hằng số tốc độ và hằng số cân bằng :

Cần lưu ý rằng hằng số cân bằng bằng tỉ số giữa hằng số tốc độ của phản ứng thuận và nghịch (K = k/k') chỉ đúng nếu mỗi phản ứng thuận và nghịch đều là cơ bản (gồm 1 giai đoạn) hoặc nếu có sự phù hợp giữa phương trình tốc độ và phương trình tỉ lượng (bậc phản ứng theo mỗi chất trùng với hệ số tỉ lượng). Trong trường hợp không có sự phù hợp giữa bậc phản ứng và hệ số tỉ lượng thì đẳng thức K = k/k' nói chung không đúng. Ta lấy ví dụ sau đây :

Giả thiết cho phản ứng thuận nghịch .

$$A_2 + 2B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} 2C$$

Giả thiết phản ứng là bậc một đối với A_2 và B theo chiều thuận, và bậc một đối với C theo chiều nghịch, nghĩa là :

$$W = k[A_2][B] - k'[C]$$

khi cân bằng (W = 0) ta có :

$$\frac{k}{k'} = \frac{[C]}{[A_2][B]} \neq K = \frac{[C]^2}{[A_2][B]^2} \qquad (4.5)$$

Như vậy không có sự phù hợp giữa hằng số cân bằng K và tỉ số k/k' .

Sau đây ta xét một số trường hợp của phản ứng thuận nghịch .

Phản ứng thuận nghịch bậc 1–1.

a) *Giả thiết có phản ứng*

$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} B$$

t = 0 :	a	0
t :	a − x	x
t = ∞ :	a − x_c	x_c

trong đó a là nồng độ đầu của A (nồng độ đầu của B bằng không), x và x_c là nồng độ của B ở thời điểm t và khi cân bằng .

Theo (4.2) ta có :

$$W = \frac{dx}{dt} = k(a - x) - k'x \qquad (4.6)$$

Ở điều kiện cân bằng W = 0 , x = x_c, do đó ta có :

$$k' = \frac{k(a - x_c)}{x_c} \qquad (4.7)$$

hoặc

$$x_c = \frac{ka}{k + k'} \qquad (4.8)$$

Thay (4.7) vào (4.6) ta được :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k\frac{(a - x_c)}{x_c}x = \frac{ka}{x_c}(x_c - x)$$

Tách biến số, lấy tích phân và lưu ý điều kiện đầu (t = 0, x = 0) ta được :

$$k = \frac{x_c}{at} \ln \frac{x_c}{x_c - x} \qquad (4.9)$$

cộng (4.7.) và (4.9) ta được

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{x_c}{x_c - x} \qquad (4.10)$$

Từ hệ thức (4.10) ta có nhận xét là trong trường hợp này sự phụ thuộc của x vào t tuân theo quy luật phản ứng bậc một không thuận nghịch có nồng độ đầu là x_c và hằng số tốc độ k + k'.

b) Nếu nồng độ đầu của B bằng b thì thay cho (4.6) ta có :

$$W = \frac{dx}{dt} k(a - x) - k'(b + x) =$$

$$= ka - kx - k'b - k'x = (k + k') \frac{ka - k'b}{k + k'} - x \qquad (4.11)$$

Khi cân bằng W = 0, x = x_c , do đó

$$x_c = \frac{ka - k'b}{k + k'} \qquad (4.12)$$

Kết hợp (4.11) và (4.12) ta được :

$$\frac{dx}{dt} = (k + k')(x_c - x)$$

Sau khi lấy tích phân ta nhận được hệ thức (4.10) ở trên.

Dựa vào hệ thức (4.10) ta tính được k + k', đồng thời biết x_c (nồng độ cân bằng) ta tính được hằng số cân bằng K :

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{b + x_c}{a - x_c} \qquad (4.13)$$

từ đó ta tính được k và k' riêng biệt

Nhiều phản ứng đồng phân hóa thuộc loại phản ứng này, ví dụ đồng phân hóa cis–trans xtinben :

$$C_6H_5CH = CHC_6H_5 \text{ (cis)} \rightleftharpoons C_6H_5CH = CH(C_6H_5) \text{ (trans)} ;$$

đồng phân hóa α – glucozơ thành β – glucozơ.

Phản ứng thuận nghịch bậc 2–2.

a) Giả thiết cho phản ứng :

$$A + B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} C + D$$

t = 0	a	a	0	0
t	(a – x)	(a – x)	x	x
t = ∞	(a– x_c)	(a – x_c)	x_c	x_c

trong đó ở thời điểm t = 0 nồng độ đầu $[A]_o = [B]_o = a$ và $[C]_o = [D]_o = 0$; ở thời điểm t nồng độ [A] = [B] = (a – x) và [C] = [D] = x ; khi đạt cân bằng [A] = [B] = (a – x_c) và [C] = [D] = x_c

Theo (4.2) ta có thể viết :

$$W = \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 - k'x^2 \qquad (4.14)$$

Từ điều kiện cân bằng W = 0 khi x = x_c ta rút ra

$$k' = \frac{k(a - x_c)^2}{x_c^2} \qquad (4.15)$$

Thay (4.15) vào (4.14) và sau khi chuyển biến số ta được

$$\frac{dx}{(2x_c - a)\left(\frac{x}{x_c^2}\right) - 2x + a} = ak\,.\,dt \qquad (4.16)$$

Mẫu số ở vế trái là phương trình bậc hai có dạng $Ax^2 + Bx + C$, do đó để lấy tích phân ta có thể viết.

$$Ax^2 + Bx + C = A\,(x - \alpha)(x - \beta) \qquad (4.17)$$

trong đó α và β là 2 nghiệm của phương trình bậc hai $Ax^2 + Bx + C = 0$. Sự giải phương trình này cho kết quả $\alpha = ax_c/2x_c - a$ và $\beta = x_c$. Thay 2 nghiệm này vào (4.17) sau đó kết hợp (4.17) và (4.16) ta nhận được :

$$\frac{dx}{[(2x_c - a)x - ax_c](x - x_c)} = \frac{akdt}{x_c^2} \qquad (4.18)$$

Việc lấy tích phân hệ thức (4.18) cho kết quả :

$$k = \frac{x_c}{2ta(a - x_c)} \ln \frac{x(a - 2x_c) + ax_c}{a(x_c - x)} \qquad (4.19)$$

Như vậy nếu biết nồng độ x ở thời gian t và nồng độ cân bằng x_c thì tính được k, còn k' tính theo công thức (4.15).

b) Nếu phản ứng thuận nghịch bậc hai có dạng

$$2A \rightleftharpoons C + D$$

Ví dụ phản ứng : $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

thì thay cho (4. 14) ta có

$$W = \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 \,.\, k'\left(\frac{x}{2}\right)^2 \qquad (4\text{–}20)$$

trong đó x là số mol HI phản ứng hết trong đơn vị thể tích trong thời gian t.

Khi cân bằng ta có :

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{\left(\frac{x_c}{2}\right)^2}{(a - x_c)^2} = \frac{x_c^2}{4(a - x_c)^2} \qquad (4.21)$$

Thay giá trị của k' từ (4.21) vào (4.20) rồi lấy tích phân, kết quả được :

$$k = \frac{2{,}303x_c}{2a(a - x_c)t} \lg\left(\frac{2x_c - a}{a} \cdot \frac{\frac{ax_c}{2x_c - a} - x}{x_c - x}\right) \qquad (4.22)$$

c) Đối với phản ứng ngược lại, ví dụ :

$$H_2 + I_2 \underset{k}{\overset{k'}{\rightleftharpoons}} 2HI$$

ta có : $$\frac{dx}{dt} = k'\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right) - k'Kx^2 \qquad (4.23)$$

trong đó x là số mol HI được hình thành trong đơn vị thể tích trong thời gian t, còn k được thay bằng k'K. Việc lấy tích phân hệ thức (4.23) cho kết quả :

$$k' = \frac{2 \cdot 2{,}303}{St} \lg \frac{a+b-S}{a+b+S} \frac{\dfrac{a+b+S}{1-4K} - x}{\dfrac{a+b-S}{1-4K} - x} \qquad (4.24)$$

trong đó : $S = [(a + b)^2 - 4ab(1 - 4K)]^{1/2}$

Bảng 4-1. ***Hằng số tốc độ một số phản ứng thuận nghịch***

Phản ứng	Hằng số tốc độ phản ứng thuận
$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} B$	$k = \frac{x_c}{at} \ln \frac{x_c}{x_c - x}$
$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} B + C$	$k = \frac{x_c}{t(2a - x_c)} \ln \frac{ax_c + x(a - x_c)}{a(x_c - x)}$
$A + B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} C$	$k = \frac{x_c}{t(a^2 - x_c^2)} \ln \frac{x_c(a^2 - xx_c)}{a^2(x_c - x)}$
$A + B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} C + D$	$k = \frac{x_c}{2ta(a - x_c)} \ln \frac{x(a - 2x_c) + ax_c}{a(x_c - x)}$

Đối với các trường hợp khác của phản ứng thuận nghịch bậc hai cách tìm biểu thức của hằng số tốc độ k và k' cũng tương tự như trên. Các kết quả được dẫn ra ở bảng 4-1.

4.2. Phản ứng song song

Phản ứng được gọi là song song khi các chất ban đầu phản ứng theo hai hoặc nhiều hướng khác nhau. Những phản ứng song song thường gặp có thể là phản ứng bậc một bậc hai hoặc bậc trộn lẫn.

Phản ứng song song bậc một. Xét trường hợp 2 phản ứng bậc một xảy ra theo sơ đồ :

$$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} C_1 \\ \xrightarrow{k_2} C_2 \end{cases} \qquad (I)$$

trong đó chất A phản ứng theo 2 hướng khác nhau với hằng số tốc độ k_1 và k_2 .

Theo sơ đồ (I) ta có :

$$\frac{d[C_1]}{dt} = k_1[A] \qquad (4.25)$$

$$\frac{d[C_2]}{dt} = k_2[A] \tag{4.26}$$

$$\frac{d[C_1]}{dt} + \frac{d[C_2]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] \tag{4.27}$$

Chia (4.26) cho (4.25) và sau khi lấy tích phân ta được :

$$\frac{[C_2]}{[C_1]} = \frac{k_2}{k_1} \tag{4.28}$$

Từ (4.27) thay $k_1 + k_2 = k$ ta được

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \tag{4.29}$$

Biểu thức này giống (3. 1), sau khi lấy tích phân ta có :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]} \tag{4.30}$$

tương tự biểu thức (3.4).

Tìm $k = k_1 + k_2$ theo (4.30) và tìm k_2 / k_1 theo (4.28), ta suy ra giá trị riêng biệt của k_1 và k_2.

Phản ứng song song đơn phân tử thường xảy ra trong các quá trình quang hóa. Ví dụ phản ứng phân li quang hóa xeton RR'CO có thể thực hiện bằng 2 con đường :

$$RR'CO \rightarrow \begin{cases} RR' + CO \\ R'CO + R \end{cases}$$

Phản ứng song song bậc hai : Xét trường hợp hai phản ứng bậc hai xảy ra theo sơ đồ :

$$A + B \xrightarrow{k_1} C_1 \qquad \text{hoặc} \qquad A + B \xrightarrow{k_2} C_2$$

(IIa) (IIb)

a) Theo sơ đồ (IIa) có thể viết :

$$\frac{d[C_1]}{dt} = k_1[A][B] \tag{4.31}$$

$$\frac{d[C_2]}{dt} = k_2[A][B] \tag{4.32}$$

$$\frac{d[C_1]}{dt} + \frac{d[C_2]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = (k_1 + k_2)[A][B] \tag{4.33}$$

Chia (4.32) cho (4.31) và sau khi lấy tích phân được

$$\frac{[C_2]}{[C_1]} = \frac{k_2}{k_1} \tag{4.34}$$

Trong biểu thức (4.33) nếu thay $k_1 + k_2 = k$ ta thu được :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \tag{4.35}$$

biểu thức này hoàn toàn giống (3.8), và sau khi lấy tích phân ta được :

$$k = \frac{1}{t[A]_o - [B]_o} \ln \frac{[A][B]_o}{[B][A]_o} \tag{4.36}$$

tương tự biểu thức (3.12).

Dựa vào (4.36) tính được $k = k_1 + k_2$ và dựa vào (4.34) tính được k_2/k_1, từ đó suy ra giá trị riêng biệt của k_1 và k_2.

Trong hai trường hợp đã xét của phản ứng song song bậc một và bậc hai ta nhận thấy cách biến đổi toán học các phương trình hoàn toàn tương tự như trường hợp phản ứng bậc một và bậc hai đã xét ở mục 3, chỉ khác là hằng số tốc độ k được thay bằng tổng $k_1 + k_2$. Tổng quát hơn nếu phản ứng song song xảy ra theo nhiều hướng thì có thể thay $k = \sum k_i$

b) Trong trường hợp phản ứng xảy ra theo sơ đồ (II.b) ta viết :

$$-\frac{d[B_1]}{dt} = k_1[A][B_1] \tag{4.37}$$

$$-\frac{d[B_2]}{dt} = k_2[A][B_2] \tag{4.38}$$

$$-\frac{d[B_1]}{dt} - \frac{d[B_2]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = (k_1[B_1] + k_2[B_2])[A] \tag{4.39}$$

Chia (4.38) cho (4.37) và sau khi lấy tích phân được :

$$\frac{[B_2]}{[B_2]_o} = \left(\frac{[B_1]}{[B_1]_o}\right)^{\frac{k_2}{k_1}} \tag{4.40}$$

Công thức (4.40) cho phép biểu diễn nồng độ $[B_2]$ qua $[B_1]$, còn nồng độ [A] cũng có thể biểu diễn qua $[B_1]$ nếu lưu ý sơ đồ tỉ lượng (II.b) :

$$[A] = [A]_o - [B_1]_o + [B_1] - [B_2]_o + [B_2]$$

$$= [A]_o - [B_1]_o + [B_1] - [B_2]_o + [B_2]_o\left(\frac{[B_1]}{[B_1]_o}\right)^{k_2/k_1} \tag{4.41}$$

Sau khi biểu diễn [A] qua $[B_1]$ biểu thức (4.37) trở thành :

$$-\frac{d[B_1]}{dt} = k_1[B_1]\left\{[A]_o - [B_1]_o + [B_1] - [B_2]_o + [B_2]_o\left(\frac{[B_1]}{[B_1]_o}\right)^{k_2/k_1}\right\} \tag{4.42}$$

Để có thể lấy tích phân (4.42) cần biết tỉ số k_2/k_1, giá trị này có thể xác định bằng thực nghiệm dựa vào biểu thức (4.40). Biết được k_2/k_1, đồng thời kết quả lấy tích phân (4.42) cho phép tìm ra giá trị của k_1, từ đó suy ra giá trị k_2.

Một số ví dụ về phản ứng song song bậc hai : phản ứng nguyên tử Na với cloxianua :

$$Na + ClCN \begin{cases} \rightarrow NaCl + 1/2\ C_2N_2 \\ \rightarrow NaCN + 1/2\ Cl_2 \end{cases}$$

Phản ứng kết hợp hai gốc tự do :

$$2C_2H_5 \begin{cases} \longrightarrow C_4H_{10} \\ \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6 \end{cases}$$

xảy ra theo sơ đồ (IIa) còn phản ứng

$$Cl_2 + Na \longrightarrow NaCl + Cl$$
$$Cl_2 + K \longrightarrow KCl + Cl$$

xảy ra theo sơ đồ (IIb).

Phản ứng song song bậc trộn lẫn

Xét trường hợp hai phản ứng song song xảy ra theo sơ đồ .

$$\left.\begin{array}{l} A \xrightarrow{k_1} C_1 \\ A + B \xrightarrow{k_2} C_2 \end{array}\right\} \qquad \text{(III)}$$

trong đó cùng một chất A tham gia đồng thời vào hai phản ứng bậc một và bậc hai.

Dựa vào sơ đồ (III) ta có thể viết :

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_2[A][B] \qquad (4.43)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[B][A] \qquad (4.44)$$

Chia (4.44) cho (4.43) ta được :

$$d[A] = \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\frac{1}{[B]}\right)d[B] \qquad (4.45)$$

Việc lấy tích phân (4.45) cho kết quả

$$[A] = [A]_o - [B]_o + [B] = \frac{k_1}{k_2}\ln\frac{[B]}{[B]_o} \qquad (4.46)$$

Thay (4.46) vào (4.43) ta được :

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_2[B]\left([A]_o - [B]_o + [B] + \frac{k_1}{k_2}\ln\frac{[B]}{[B]_o}\right) \qquad (4.47)$$

Để có thể lấy tích phân (4.47) cần biết tỉ số $\frac{k_1}{k_2}$. Tỉ số này có thể xác định bằng thực nghiệm, dựa vào biểu thức (4.46). Biết được $\frac{k_1}{k_2}$, có thể lấy tích phân (4.47), từ đó tìm giá trị k_2, sau đó suy ra giá trị k_1.

Một ví dụ về phản ứng loại này : β - (4 - mofolinyl) etyl xiclohexyl cacbođiimit (chất A) trong môi trường đioxan : nước tỉ lệ 1 : 1 phản ứng với cacbo benzoxyglixin (chất B) để tạo thành N - axyl urê tương ứng (sản phẩm C_2). Đồng thời chất A bị thủy phân tạo thành urê (sản phẩm C_1). Phản ứng thủy phân tuy có hai phân tử tham gia nhưng tuân theo quy luật bậc một vì lượng nước trong phản ứng được coi như không đổi.

4.3. Phản ứng nối tiếp

Phản ứng nối tiếp là phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn kế tiếp nhau theo thời gian, trong đó hợp chất trung gian tương đối bền hình thành trong giai đoạn trước bị tiêu hao trong giai đoạn sau.

Ta hãy khảo sát trường hợp đơn giản nhất là phản ứng nối tiếp gồm 2 giai đoạn bậc một, được biểu diễn bởi sơ đồ :

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad (4.48)$$

trong đó hợp chất trung gian B được hình thành trong giai đoạn một với hằng số tốc độ k_1 và bị tiêu hao trong giai đoạn hai với hằng số tốc độ k_2.

Giả thiết ở thời điểm t = 0 nồng độ [A] = $[A]_o$ [B] = [C] = 0. Như vậy ở mọi thời điểm luôn luôn có hệ thức :

$$[A]_o = [A] + [B] + [C] \qquad (4.49)$$

Từ sơ đồ (4.48) có thể viết

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \qquad (4.50)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \qquad (4.51)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2[B] \qquad (4.52)$$

Ta hãy tìm biểu thức của các nồng độ [A], [B] và [C] phụ thuộc thời gian. Phương trình (4.50) là phương trình phản ứng bậc một, do đó :

$$[A] = [A]_o e^{-k_1 t} \qquad (4.53)$$

Thay (4.53) vào (4.51) ta được :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_o e^{-k_1 t} - k_2[B] \qquad (4.54)$$

Đây là phương trình vi phân tuyến tính cấp một. Nghiệm [B] có thể tìm bằng 2 cách.

Cách 1 :

Trước hết tìm nghiệm của (4.54) trong trường hợp đặc biệt khi t rất lớn, $e^{-k_1 t} \to 0$, ta có :

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_2[B]$$

Sau khi lấy tích phân ta được : $\ln[B] = -k_2 t + I$

Đặt I = lnZ ta có

$$[B] = Ze^{-k_2 t} \qquad (4.55)$$

Trong trường hợp tổng quát ứng với t bất kì thì Z không phải là hằng số mà là một hàm của t, do đó lấy vi phân của (4.55) theo t ta được :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dZ}{dt} e^{-k_2 t} - k_2 Ze^{-k_2 t} \qquad (4.56)$$

So sánh (4.56) và (4.54) và lưu ý (4.55) ta được :

$$\frac{dZ}{dt} e^{-k_2 t} = k_1[A]_o e^{-k_1 t} \tag{4.57}$$

và

$$Ze^{-k_2 t} = [B] \tag{4.58}$$

Lấy tích phân (4.57) :

$$Z = \frac{k_1[A]_o}{(k_2 - k_1)} e^{(k_2 - k_1)t} + \text{const}$$

thay Z vào (4.58) :

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{(k_1 - k_2)} e^{-k_1 t} + \text{const}. e^{-k_2 t}$$

từ điều kiện đầu t = 0, [B] = 0 ta rút ra :

$$\text{const} = -\frac{k_1[A]_o}{k_2 - k_1}$$

cuối cùng nhận được :

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{4.59}$$

Cách 2

Tìm nghiệm [B] của phương trình (4.54) ở dạng tổng quát :

$$[B] = \alpha_1 e^{-k_1 t} + \alpha_2 e^{-k_2 t} \tag{4.60}$$

Lấy vi phân của (4.60) theo t và so sánh kết quả thu được với (4.54), qua vài biến đổi ta rút ra.

$$\alpha_1 = \frac{k_1[A]_o}{k_2 - k_1} \tag{4.61}$$

Thay α_1 vào (4.60) và dựa vào điều kiện đầu t = 0, [B] = 0 ta tìm ra α_2 :

$$\alpha_2 = -\frac{k_1[A]_o}{k_2 - k_1} \tag{4.62}$$

Thay α_1 và α_2 vào (4.60) ta được hệ thức (4.59).

Biết nồng độ của A(4.53) và B (4.59) dựa vào (4.49) ta tìm được nồng độ của C :

$$[C] = [A]_o \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) \tag{4.63}$$

Sự phụ thuộc nồng độ của A, B, C vào thời gian được biểu diễn trên hình 4.2.

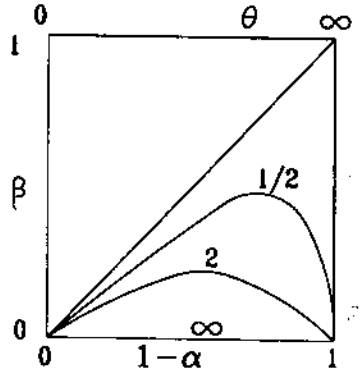
Ta cũng có thể biểu diễn sự phụ thuộc của nồng độ vào thời gian qua các thông số không thứ nguyên. Đặt $\alpha = [A]/[A]_o$, $\beta = [B]/[A]_o$, $\gamma = [C]/[A]_o$, $\theta = k_1 t$, $q = \frac{k_2}{k_1}$, từ các hệ thức (4.53), (4.59) và (4.63) ta nhận được :

$$\alpha = e^{-\theta} \tag{4.64}$$

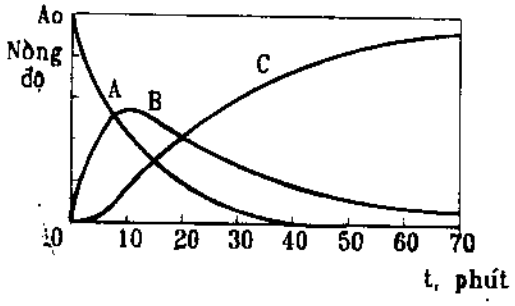
$$\beta = \frac{1}{q-1}(e^{-\theta} - e^{-q\theta}) \tag{4.65}$$

$$\gamma = 1 + \frac{1}{1-q}(qe^{-\theta} - e^{-q\theta}) \tag{4.66}$$

Sự phụ thuộc của β và γ vào $1 - \alpha$ (độ chuyển hóa) được biểu diễn trên hình 4.3.



Hình 4.3.
Sự phụ thuộc của nồng độ tương đối β vào độ chuyển hóa $1 - \alpha$ ứng với các giá trị $q = \frac{k_2}{k_1}$ khác nhau.



Hình 4.2.
Các đường cong động học của phản ứng nối tiếp
$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

Các đường cong động học trên hình 4.2 của phản ứng nối tiếp có những đặc điểm sau đây :

a) Trước hết về hình dạng, đường cong A giảm theo t theo quy luật của phản ứng bậc một ; Đường cong của hợp chất trung gian B đi qua cực đại tại thời điểm t_{max} ; t_{max} tìm được bằng cách lấy đạo hàm (4.59) và từ điều kiện cực đại $d[B]/dt = 0$ rút ra

$$t_{max} = \frac{\ln k_2/k_1}{k_2 - k_1} \tag{4.67}$$

Đường cong C có dạng chữ S đi qua một điểm uốn. Thời điểm C đi qua điểm uốn cũng là thời điểm B đi qua cực đại t_{max}.

Lấy đạo hàm bậc hai của hệ thức (4.63) và từ điều kiện.

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = 0$$

ta dễ dàng chứng minh được $t_{max}(B) = t_{uốn}(C)$.

Một đặc điểm khác của đường cong C là trong một khoảng thời gian đầu nhất định, nồng độ [C] thực tế bằng không. Khoảng thời gian này gọi là *thời gian cảm ứng*. Sự tồn tại của thời gian cảm ứng ở đây liên quan tới việc sản phẩm C không hình thành trực tiếp từ A, mà qua sản phẩm trung gian B. Sự có mặt của thời gian cảm ứng còn là đặc điểm của phản ứng dây chuyền và tự xúc tác sẽ xét sau.

b) Hình dạng các đường cong phụ thuộc vào tương quan giữa k_1 và k_2. Giá trị k_1 được xác định từ đường cong A theo phương pháp áp dụng đối với phản ứng bậc một ; k_2 có thể tính theo biểu thức (4.64) sau khi xác định k_1 và thời điểm t_{max} bằng thực nghiệm.

Giá trị nồng độ cực đại $[B]_{max}$ tại thời điểm t_{max} có thể tính được bằng cách kết hợp (4.67) và (4.59), sau vài biến đổi ta rút ra :

$$[B]_{max} = [A]_o \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{(k_1 - k_2)}} \qquad (4.68)$$

Nếu $k_1 = k_2 = k$ hệ thức (4.59) trở thành bất định. Để khử dạng bất định, theo quy tắc L'hospital thay cho (4.59) ta lấy tỉ số đạo hàm các hàm số theo k_1 :

$$[B] = [A]_o \cdot \left(\frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} - k_1 t e^{-k_1 t}}{-1}\right) = [A]_o k t e^{-kt} \qquad (4.69)$$

Từ hệ thức (4.69) theo phương pháp thông thường ta tính được :

$$t_{max} = \frac{1}{k} \text{ và } [B]_{max} = \frac{[A]_o}{e} \qquad (4.70)$$

Nếu $k_2 \ll k_1$ điều này có nghĩa là tốc độ tiêu hao B bé hơn rất nhiều so với tốc độ tích lũy nó, và từ (4.68) ta có thể nhận thấy $[B]_{max}$ tiến tới giá trị $[A]_o$. Đây là trường hợp sản phẩm trung gian B rất bền, có thể xem như tất cả A biến thành B trước khi B phân hủy.

Ngược lại, nếu $k_2 \gg k_1$, từ (4.68) ta nhận thấy $[B]_{max}$ có giá trị rất bé so với $[A]_o$, đây là trường hợp sản phẩm trung gian B rất hoạt động, nó bị phân hủy ngay sau khi hình thành.

Trong trường hợp này ($k_2 \gg k_1$) phản ứng có 2 đặc điểm.

Một là về mặt động học sự hình thành sản phẩm C sẽ tuân theo quy luật phản ứng bậc một ứng với sơ đồ

$$A \xrightarrow{k_1} C$$

Thực vậy, vì $k_2 \gg k_1$ nên biểu thức (4.63) biến thành $[C] \approx [A]_o(1 - e^{-k_1 t})$ đây là phương trình của phản ứng bậc một.

Hai là nếu $k_2 \gg k_1$ thì $[B]_{max}$ và t_{max} đều rất bé. Thực vậy từ (4.68) vì $\frac{k_2}{k_1 - k_2} \approx -1$ ta có thể viết $[B]_{max} \approx [A]_o\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$

Giá trị $[B]_{max}$ phụ thuộc vào tỉ số k_1/k_2, k_2 càng lớn thì $[B]_{max}$ và t_{max} càng bé (đối chiếu hình 4.3). Khi k_2 rất lớn, có nghĩa là B rất hoạt động về mặt hóa học, một cách gần đúng có thể xem

$$[B]_{max} \approx [B] \approx \text{const}$$

hoặc

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0 \qquad (4.71)$$

đó là nội dung của *nguyên lí nồng độ ổn định* của Bodenstein (1913) phát biểu như sau : trong một phản ứng phức tạp với sự tham gia của những tiểu phân trung gian hoạt động, ví dụ nguyên tử hoặc gốc tự do, thì nồng độ của chúng trong phản ứng có thể xem như không đổi. Trong điều kiện đó phản ứng được xem là xảy ra ở trạng thái ổn định.

Nguyên lí nồng độ ổn định tuy chỉ là gần đúng nhưng ưu điểm của nó là cho phép đơn giản hóa nhiều phép tính phức tạp trong động hóa học.

Trên đây đã xét phản ứng nối tiếp hai giai đoạn bậc một.

Trong trường hợp phản ứng nối tiếp nhiều giai đoạn bậc một, ví dụ

$$C_1 \xrightarrow{k_1} C_2 \xrightarrow{k_2} C_3 \xrightarrow{k_3} \dots C_i \xrightarrow{k_i} C_{i+1} \xrightarrow{k_{i+1}} \dots \qquad (4.72)$$

ta có hệ phương trình vi phân

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1C_1 \qquad (4.73)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1C_1 - k_2C_2 \qquad (4.74)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_2C_2 - k_3C_3 \qquad (4.75)$$

. . . . . .

$$\frac{dC_{i+1}}{dt} = k_i C_i - k_{i+1} C_{i+1} \qquad (4.76)$$

và biểu thức của C_i có dạng tổng quát

$$C_i = \alpha_{i1}e^{-k_1t} + \alpha_{i2}e^{-k_2t} + \alpha_{i3}e^{-k_3t} + \dots + \alpha_{ii}e^{-k_it} \qquad (4.77)$$

nồng độ C_1 và C_2 được biểu diễn bởi các hệ thức tương tự (4.53) và (4.59). Ta thử tìm C_3. Ta có :

$$C_3 = \alpha_{31}e^{-k_1t} + \alpha_{32}e^{-k_2t} + \alpha_{33}e^{-k_3t} \qquad (4.78)$$

Lấy vi phân của (4.78) và so sánh biểu thức thu được với (4.75) sau khi thay vào đây C_1 và C_2 qua vài biến đổi đơn giản ta rút ra :

$$\alpha_{31} = \frac{C_1^o \cdot k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)}$$

$$\alpha_{32} = \frac{C_1^o \cdot k_1 k_2}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)}$$

$$\alpha_{33} = \frac{C_1^o \cdot k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \qquad (C_1^o \text{ là nồng độ đầu của } C_1)$$

Thay các hệ số này vào (4.78) ta tìm ra biểu thức của C_3. Theo phương pháp tương tự có thể tìm các nồng độ C_i khác.

Phản ứng nối tiếp có bậc cao hơn một rất phức tạp, các phương trình tương ứng chỉ có thể lấy tích phân bằng số, do đó nồng độ không thể biểu diễn dưới dạng giải tích, mà phải áp dụng những phương pháp gần đúng khác nhau.

Các ví dụ về phản ứng nối tiếp.

Phản ứng thủy phân este của oxi axit tạo thành lacton xảy ra theo sơ đồ (4.48)

$$\underset{(A)}{CH_2OHCH_2COOC_2H_5} \longrightarrow \underset{(B)}{CH_2OHCH_2COOH + C_2H_5OH} \longrightarrow \underset{(C)}{CH_2CH_2CO} + H_2O$$

Sự phân hủy phóng xạ tự nhiên là ví dụ điển hình của phản ứng nối tiếp nhiều giai đoạn bậc một.

Sự trùng hợp cao phân tử là ví dụ điển hình của phản ứng nối tiếp nhiều giai đoạn bậc hai :

$$M_1 + M_1 \longrightarrow M_2$$
$$M_2 + M_1 \longrightarrow M_3$$
$$M_3 + M_1 \longrightarrow M_4$$
$$\ldots \quad \ldots \quad \ldots$$
$$M_n + M_1 \longrightarrow M_{n+1}$$ (M_1 là monome) ;

Quá trình crackinh hidrocacbon ở nhiệt độ cao có thể xem như tập hợp các phản ứng song song với nối tiếp nhiều giai đoạn với bậc khác nhau.

Đến đây kết thúc việc khảo sát một số phản ứng phức tạp. Còn một số phản ứng phức tạp khác như phản ứng xúc tác, phản ứng dây chuyền, phản ứng quang hóa sẽ xét trong những chương sau.

§5. SỰ PHỤ THUỘC CỦA TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀO NHIỆT ĐỘ

5.1. Định luật Arrhenius

Năm 1887 Van't Hoff trên cơ sở thực nghiệm đưa ra hệ thức

$$k = k_o e^{-E/RT} \qquad (5.1)$$

biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng k vào nhiệt độ T. Hệ thức này được Arrhenius (1889) kiểm tra và xác nhận trên một số lớn phản ứng và giải thích ý nghĩa vật lí của nó trên cơ sở thuyết động học chất khí, cho nên thường được gọi là định luật Arrhenius. Trong hệ thức đó k_o được gọi là thừa số trước hàm mũ, R – hằng số khí (1,987 cal/kmol), E – năng lượng hoạt hóa.

Hệ thức (5.1) có thể thiết lập như sau.

Cho phản ứng thuận nghịch đơn giản :

$$A + B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} C + D$$

trong đó k, k' là hằng số tốc độ của phản ứng thuận và nghịch.

Khi đạt cân bằng, hằng số cân bằng

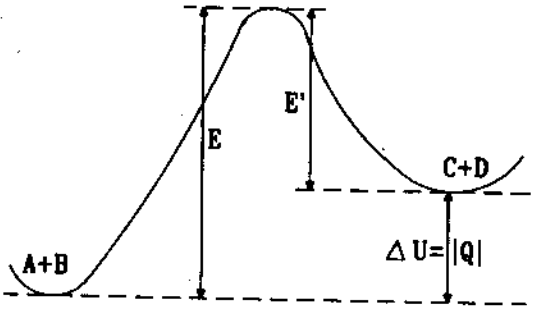
$$K_C = \frac{k}{k'} \qquad (5.2)$$

Sơ đồ năng lượng của phản ứng được trình bày trên hình 5.1.

Ý nghĩa của sơ đồ này là phản ứng thuận hoặc nghịch xảy ra đều phải vượt hàng rào năng lượng E hoặc E'. Độ chênh lệch về nội năng giữa trạng thái đầu và cuối

$$\Delta U = |Q| = E - E' \qquad (5.3)$$

là hiệu ứng nhiệt của quá trình.



Hình 5.1.
Hàng rào năng lượng của phản ứng đơn giản thuận nghịch

$$A + B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} C + D$$

Từ hệ thức quen biết trong nhiệt động học.

$$\frac{d\ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad (5.4)$$

nếu thay K_C và ΔU bằng các biểu thức (5.2) và (5.3) ta được :

$$\frac{d\ln k}{dT} - \frac{d\ln k'}{dt} = \frac{E}{RT^2} - \frac{E'}{RT^2}$$

Ta có thể viết :

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \text{const} \qquad \text{và} \qquad \frac{d\ln k'}{dT} = \frac{E'}{RT^2} + \text{const}$$

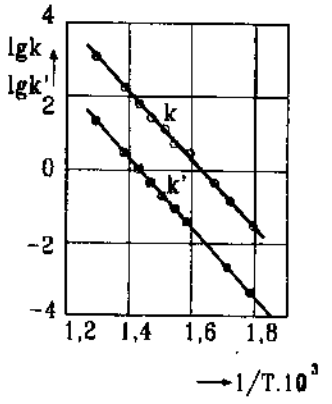
Thực nghiệm cho biết const = 0, vì vậy nếu bỏ dấu phẩy ta được biểu thức chung :

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \qquad (5.5)$$

Lấy tích phân (5.5) ta có :

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_o \qquad (5.6)$$

($\ln k_o$ là hằng số tích phân), từ đó rút ra (5.1) là hệ thức muốn tìm. Từ biểu thức (5.6) nếu xây dựng đồ thị lnk phụ thuộc 1/T thì đường biểu diễn là một đường thẳng (đường Arrhenius) có độ dốc -E/R.



Hình 5.2.
Đường thẳng Arrhenius của phản ứng

$$H_2 + I_2 \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} 2HI$$

Thông thường người ta dựng đồ thị lgk - 1/T nên độ dốc của đường Arrhenius là

$$tg\alpha = \frac{\Delta \lg k}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-E}{2{,}3R} = \frac{-E}{4{,}575}\ \text{cal/mol}$$

Để làm ví dụ trên hình 5.2 trình bày đồ thị lgk - 1/T của phản ứng hình thành (k) và phân hủy (k') HI :

Trong khoảng nhiệt độ 283 - 508°C. Các điểm thực nghiệm nằm trên đường thẳng chứng tỏ định luật Arrhenius được tuân theo. Từ độ dốc các đường thẳng tính được năng lượng hoạt hóa E (phản ứng thuận) = 40.000 cal/mol ; E' (phản ứng nghịch) = 44.000 cal/mol.

Biết E và biết k ở nhiệt độ T, theo công thức (5.6) có thể tính thừa số trước hàm mũ k_o. Ví dụ đối với phản ứng nghịch $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ ta tính được $k'_o = 10^{10,7}$, do đó theo (5.1) ta có $k' = 10^{10,7} \exp(-44000/RT)$.

5.2. Năng lượng hoạt hóa thực và biểu kiến

Đối với phản ứng đơn giản đại lượng E có ý nghĩa là năng lượng hoạt hóa thực, đó là năng lượng dư tối thiểu mà các chất phản ứng cần đạt được để phản ứng có thể xảy ra, là độ cao của hàng rào năng lượng.

Tuy nhiên đối với phản ứng phức tạp bao gồm nhiều giai đoạn, mỗi giai đoạn có một hằng số tốc độ k_i và năng lượng hoạt hóa E_i riêng thì trong trường hợp này đại lượng E trong hệ thức (5.5) chỉ là năng lượng hoạt hóa biểu kiến. Lấy ví dụ phản ứng $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ đã xét ở §2 mà tốc độ được biểu diễn bởi hệ thức (2.7), trong đó hằng số tốc độ $k = k_b K_a$, ở đây K_a là hằng số cân bằng của giai đoạn nhanh (a) :

$$NO + Cl_2 \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NOCl_2$$

Có thể viết $K_a = \dfrac{k_1}{k'_1}$ do đó $k = k_b \dfrac{k_1}{k'_1}$

Lấy đạo hàm của lnk theo T và lưu ý hệ thức (5.5) ta có :

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{d\ln k_b}{dT} + \frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k'_1}{dT} \text{ và } E = E_b + E_1 - E'_1$$

Ở đây E_b, E_1, E'_1 là năng lượng hoạt hóa của các phản ứng cơ bản b, 1 và 1', còn E là năng lượng hoạt hóa biểu kiến hay hiệu dụng của phản ứng tổng cộng.

Như vậy, khi áp dụng định luật Arrhenius đối với một phản ứng bất kì (đa số là phức tạp) thì đại lượng E trong hệ thức (5.5) nói chung không có ý nghĩa vật lí đơn giản, nó biểu thị mức độ phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ, là hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng, đó chỉ là năng lượng hoạt hóa biểu kiến nhưng thông thường người ta vẫn quen gọi một cách đơn giản là năng lượng hoạt hóa.

Trên hình 5.3 trình bày một số dạng phụ thuộc của tốc độ và hằng số tốc độ phản ứng vào nhiệt độ.

Trên hình (a) biểu diễn định luật Arrhenius.

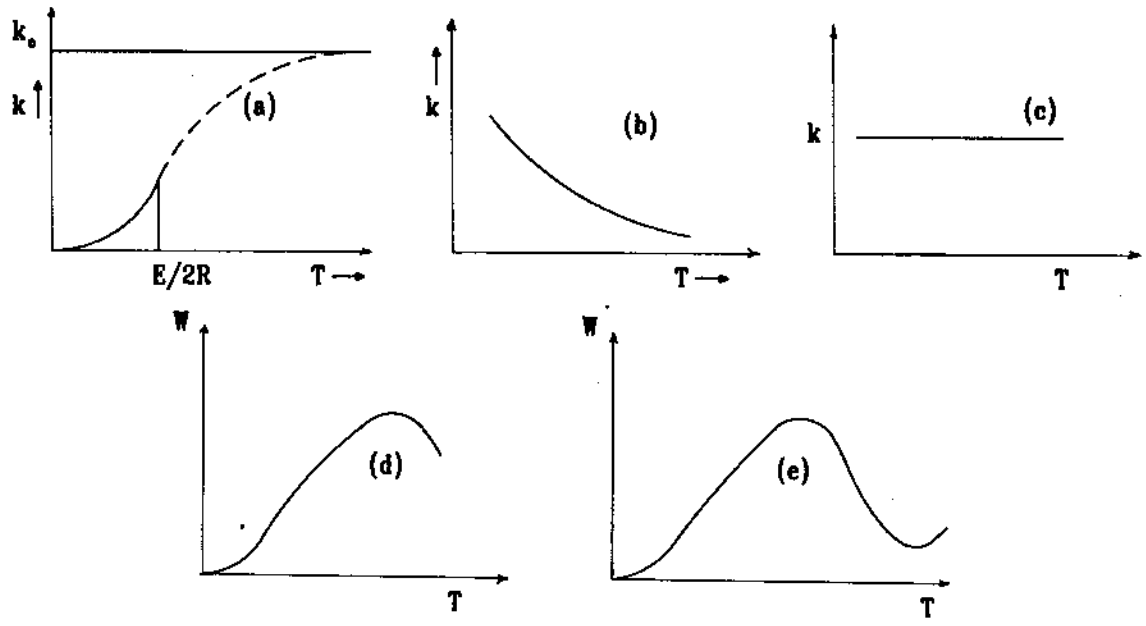
Sự khảo sát công thức (5.1) cho thấy khi $T \rightarrow \infty$, $k \rightarrow k_o$. Điều này có nghĩa là đường biểu diễn $k = k(T)$ phải có điểm uốn, lấy đạo hàm bậc hai của k theo T (biểu thức 5.1) và cho triệt tiêu ta tính được nhiệt độ $T_{(uốn)} = E/2R$.

Nếu $E = 20000$ cal/mol thì $T_{(uốn)} = 5000K$ là cao hơn rất nhiều so với nhiệt độ phản ứng thông thường (< 1000K), cho nên trong thực tế chỉ gặp đoạn đường cong vẽ đậm trên hình (a). Tuy nhiên đối với một số ít phản ứng có năng lượng hoạt hóa rất bé, ví dụ cỡ 1 kcal, thì kiểu phụ thuộc theo đoạn đường chấm chấm trên hình (a) có thể xảy ra.

Hình (b) biểu diễn sự phụ thuộc $k = k(T)$ đối với một số phản ứng tam phân tử. Điều này sẽ được giải thích ở §13.

Hình (c) là trường hợp k không phụ thuộc nhiệt độ, nói cách khác $E = 0$. Phản ứng có năng lượng hoạt động hóa bằng không ít gặp. Một số ví dụ : phản ứng :

$$Na + HI \rightarrow NaI + 1/2H_2 \; ; \qquad K + HBr \rightarrow KBr + 1/2H_2 \; ;$$



Hình 5.3

Sự phụ thuộc hằng số tốc độ k và tốc độ phản ứng W vào nhiệt độ T.

(a) : Kiểu phụ thuộc phổ biến.

(b) : Một số phản ứng tam phân tử.

(c) : Phản ứng đơn giản (ít gặp).

(d) : Phản ứng xúc tác enzim.

(e) : Một số phản ứng oxi hóa hidrocacbon.

$2Na + C_2N_2 \rightarrow 2NaCN$; $Na + ClCN \rightarrow NaCN + 1/2Cl_2$ v.v..

Hình (d) là trường hợp phản ứng xúc tác enzim, ở nhiệt độ cao enzim bị phân hủy nên tốc độ phản ứng giảm.

Hình (e) là trường hợp một số phản ứng oxi hóa hiđrocacbon, về cách giải thích xem §14 (so sánh với hình vẽ 14.3).

5.3. Hiệu ứng bù trừ

Trong phương trình Arrhenius (5.1) hai đại lượng k_o và E là những đặc trưng của phản ứng.

Ta thử so sánh hằng số tốc độ k của hai phản ứng có E chênh nhau 10 kcal/mol, còn k_o của chúng được giả thiết bằng nhau. Theo (5.1) có thể viết.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_o e^{-E_1/RT}}{k_o e^{-E_2/RT}} = e^{(E_2 - E_1)/RT} = e^{10000/2T}$$

Nếu T = 500K thì $k_1/k_2 = e^{10} \approx 5.10^4$.

Bài tính cho thấy một sự chênh lệch dù không lớn của năng lượng hoạt hóa cũng dẫn đến một sự chênh lệch rất lớn của tốc độ phản ứng. Tuy nhiên thực nghiệm cho thấy trong nhiều trường hợp, hai phản ứng có tốc độ không chênh lệch nhau mấy, mặc dầu năng lượng hoạt hóa của chúng rất khác nhau. Hiện tượng này chỉ có thể giải thích nếu giả thiết hai đại lượng k_o và E của những phản ứng so sánh là đồng biến. Đối với phản ứng có E lớn thì đáng lẽ tốc độ phải chậm, nhưng vì k_o cũng lớn làm cho tốc độ không quá chậm. Ngược lại phản ứng có E bé thì tốc độ phải nhanh, nhưng vì k_o cũng bé nên tốc độ không thể quá nhanh.

E và k_o như vậy là bù trừ lẫn nhau. Trên cơ sở tổng kết các số liệu thực nghiệm người ta thiết lập được hệ thức kinh nghiệm sau đây :

$$E = \alpha \ln k_o + \beta \qquad (5.7)$$

trong đó α và β là các hằng số đặc trưng cho các phản ứng so sánh. Hệ thức (5.7) được gọi là *hiệu ứng bù trừ*. Có nhiều nguyên nhân đưa đến hiệu ứng bù trừ, tuy cách giải thích có chỗ khác nhau nhưng sự tồn tại của hiệu ứng này thì không ai phủ nhận.

5.4. Quan hệ giữa năng lượng hoạt hóa và hiệu ứng nhiệt của phản ứng cơ bản

Quan hệ này thể hiện mối liên quan giữa khả năng phản ứng và cấu tạo phân tử. Về mặt định lượng, quan hệ giữa năng lượng hoạt hóa E và hiệu ứng nhiệt Q (đối với phản ứng phát nhiệt) lần đầu tiên được Evans và Polanyi (1938) đưa ra dưới dạng hệ thức :

$$E = A - \alpha Q \qquad (5.8)$$

trong đó A và α là những hằng số

Sau đó phương trình (5.8) được Semenov chứng minh bằng thực nghiệm, trên cơ sở so sánh năng lượng hoạt hóa và hiệu ứng nhiệt các phản ứng thế gốc tự do kiểu

$$X + RY \rightarrow XR + Y$$

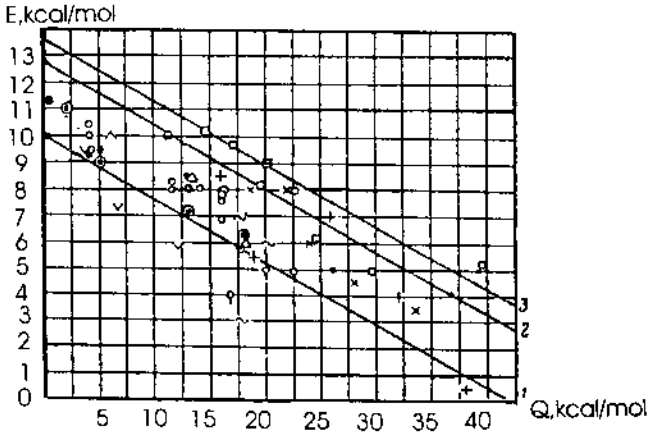
trong đó X = H, Na, CH_3, OH^-, RX là các phân tử khác nhau : các dẫn xuất metan, andehit, etilen, propilen. Kết quả được trình bày ở dạng đồ thị E – Q trên hình 5.4, trên đó ta thấy phần lớn các điểm thực nghiệm lọt vào khoảng giữa 2 đường thẳng song song : E = 10 – αQ (đường 1) và E = 12,7 – αQ (đường 2), với $\alpha \approx 0{,}25$. Lưu ý đến độ chính xác của năng lượng hoạt hóa vào khoảng 1 – 2 kcal/mol và của hiệu ứng nhiệt vào khoảng 2 – 3 kcal/mol, Semenov đưa ra phương trình gần đúng sau đây đối với phản ứng phát nhiệt :

$$E = 11{,}5 - 0{,}25|Q| \text{ (kcal/mol)} \qquad (5.9)$$

Đối với phản ứng thu nhiệt, kết hợp 2 hệ thức (5.3) và (5.9) ta được phương trình

$$E = 11{,}5 + 0{,}75|Q| \qquad (5.10)$$

Ở bảng 5.1 dẫn ra các giá trị hiệu ứng nhiệt và năng lượng hoạt hóa thực nghiệm và tính toán (theo các hệ thức (5.9) và (5.10) đối với một số phản ứng thế gốc tự do. Có thể thấy là các hệ thức này được thỏa mãn tốt đối với phản ứng của các gốc H, D, OH, CH_3 ; ở mức độ kém hơn đối với nguyên tử Na ; và sai lệch nhiều đối với phản ứng $H + D_2$ và các phản ứng có nguyên tử halogen tham gia. Đối với các phản ứng phát nhiệt mạnh có $|Q| > 46$ kcal phương trình (5.10) không áp dụng được vì E



Hình 5.4.
Mối liên hệ giữa năng lượng hoạt hóa và hiệu ứng nhiệt của các phản ứng phát nhiệt kiểu X + RY → XR + Y

● H + RH	Δ H + andehit
× H + RCl	~ H + RBr
⊙ D + RH	o CH_3 + RH
V CH_3 + RCl	∧ CH_3 + RBr
□ Na + RCl	♀ Na + RBr
+ OH + RH	

có giá trị âm (phản ứng cuối bảng 5.1). Như vậy các phương trình (5.9) và (5.10) có thể áp dụng cho nhiều phản ứng thế gốc tự do nhưng cũng gặp một số ngoại lệ.

Bảng 5.1. ***Hiệu ứng nhiệt (Q) và năng lượng hoạt hóa (E) của một số phản ứng thế gốc tự do.***

Phản ứng	Q, kcal/mol	E, kcal/mol	
		Thực nghiệm	Tính theo (5.9) và (5.10)
$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$	+ 2	13,0	11,0
$H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H_2$	+ 5	9,5	10,2
$H + C_3H_8 \rightarrow iso - C_3H_7 + H_2$	+ 13	8,5	8,2
$H + C(CH_3)_4 \rightarrow H_2 + CH_2C(CH_3)_3$	+ 4	9,3	10,5
$H + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO$	+ 18	6,0	7,0
$H + CHCl_3 \rightarrow HCl + CHCl_2$	+ 28	4,5	4,5
$D + CH_4 \rightarrow HD + CH_3$	+ 2	11,0	11,0
$H + D_2 \rightarrow HD + D$	0	6,5	11,5
$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	+ 16	8,5	7,5
$OH + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5$	+ 19	5,5	6,7
$OH + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3CO$	+ 32	4,0	3,5
$CH_3 + CH_4 \rightarrow CH_4 + CH_3$	0	11,2	11,5
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	+ 4	10,4	10,5
$CH_3 + C_5H_{12} \rightarrow CH_4 + iso - C_5H_{11}$	+ 13	8,1	8,3
$CH_3 + iso - C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + (CH_3)_3C$	+ 16	7,6	7,0
$CH_3 + (CH_3)_4C \rightarrow CH_4 + CH_2C(CH_3)_3$	+ 4	10,0	10,5
$CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO$	+ 16	6,8	7,0
$Na + CH_3Cl \rightarrow NaCl + CH_3$	+14,5	10,2	7,9
$Na + C_2H_5Cl \rightarrow NaCl + C_2H_5$	+17,0	9,7	7,3
$Na + CH_3Br \rightarrow NaBr + CH_3$	+ 20	5,0	6,5
$Na + C_2H_5Br \rightarrow NaBr + C_2H_5$	+22,7	4,9	5,9
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	- 1,1	6,7	12,3
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	-16,4	17,6	23,5
$F + H_2 \rightarrow HF + H$	+ 31	7,5	3,7
$NO_2 + CO \rightarrow CO_2 + NO$	+55	27,8	< 0

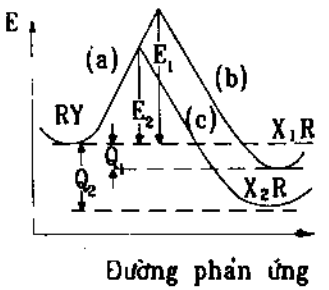
Hệ thức (5.8) có thể giải thích một cách định tính bằng sơ đồ trên hình 5.5.

Giả thiết phản ứng :

$$X_1 + RY \rightarrow X_1 \ldots R \ldots Y \rightarrow X_1R + Y$$

được đặc trưng bằng năng lượng hoạt hóa E_1 và hiệu ứng nhiệt Q_1. Trên hình 5.5. hàng rào năng lượng E_1 được xem như tạo ra bởi sự cắt nhau của hai đường cong (a) và (b) biểu diễn thế năng của hai phân tử tương ứng RY và X_1R. Nếu thay gốc X_1 bởi gốc X_2 và giả thiết phân tử X_2R có thế năng thấp hơn X_1R thì điều này dẫn đến việc giảm năng lượng hoạt hóa từ E_1 đến E_2 kèm theo sự tăng hiệu ứng nhiệt từ Q_1 đến Q_2 như biểu thức (5.8) đòi hỏi.

Hệ thức (5.8) là một biểu hiện của mối quan hệ tuyến tính của biến thiên năng lượng tự do (xem §26)



Hình 5.5. Sơ đồ năng lượng
$X_1 + RY \rightarrow X_1R + Y$ và
$X_2 + RY \rightarrow X_2R + Y$

§6. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC VÀ XỬ LÍ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM

6.1. Các phương pháp đo tốc độ phản ứng

Trong phương trình tốc độ phản ứng

$$W = k_o e^{-E/RT} . C_1^{n_1} C_2^{n_2} \ldots \qquad (6.1)$$

muốn xác định các thông số động học k_o, E và n_i cần phải biết W. Cho nên công việc đầu tiên của người nghiên cứu là tìm cách đo tốc độ phản ứng.

Đối với những phản ứng chậm, tốc độ có thể đo bằng phương pháp thông thường khi tiến hành phản ứng trong điều kiện tĩnh (phương pháp tĩnh) hay điều kiện dòng (phương pháp dòng).

Đối với những phản ứng nhanh phải dùng phương pháp đặc biệt như phương pháp phun tia,phương pháp hồi phục cân bằng. Sau đây ta giới thiệu nguyên tắc của các phương pháp đó.

6.1.1. Phương pháp tĩnh là phương pháp tiến hành phản ứng trong hệ kín với thể tích bình phản ứng không đổi và xác định sự biến thiên nồng độ chất phản ứng hoặc sản phẩm theo thời gian ở nhiệt độ cho sẵn. Nếu phản ứng xảy ra giữa hai chất, chúng phải được đồng thời đưa vào bình phản ứng, thời gian trộn lẫn hai chất phải bé hơn nhiều so với thời gian bán hủy của chúng. Nếu chỉ có một chất phản ứng thì lúc đầu người ta giữ nó ở nhiệt độ thấp (phản ứng chưa xảy ra), sau đó đưa nhanh nhiệt độ lên tới nhiệt độ phản ứng. Thành bình phản ứng phải trơ đối với phản ứng, thường làm bằng thủy tinh hay thép không rỉ (nếu áp suất cao). Nếu cần loại trừ ảnh hưởng của thành bình thì người ta tiến hành phản ứng trong nhiều bình có tỉ lệ S/V khác nhau. (S – diện tích thành bình, V – thể tích bình phản ứng). Tốc độ thực của phản ứng là tốc độ được ngoại suy đến giá trị S/V = 0.

Sự biến thiên nồng độ theo thời gian có thể đo trực tiếp hay gián tiếp. Trực tiếp, ví dụ đo sự thay đổi áp suất (nếu phản ứng trong pha khí kèm theo sự thay đổi số mol), phân tích thành phần hóa học các mẫu của hệ phản ứng ở các thời điểm khác nhau. Gián tiếp, ví dụ đo những thông số vật lí của hệ tỉ lệ với nồng độ như độ quay cực (đối với chất quay cực), mật độ quang (đối với chất lỏng có màu), cường độ bước sóng đặc trưng v.v..

Kết quả đo được biểu diễn trên đồ thị nồng độ – thời gian, đường biểu diễn gọi là đường cong động học. Độ dốc của đường tiếp tuyến với đường cong động học ở thời điểm t chính là tốc độ phản ứng tại thời điểm đó ($W = dC/dt$).

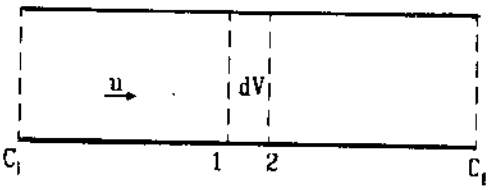
Đơn vị nồng độ thường là phân tử/cm^3 hoặc mol/lit, đơn vị thời gian thường là phút hoặc giây.

6.1.2. Phương pháp dòng là phương pháp tiến hành phản ứng trong hệ mở bằng cách cho một dòng liên tục chất phản ứng đi qua bình phản ứng với tốc độ không đổi. Chất phản ứng có thể đi qua bình phản ứng một lần (phương pháp dòng bình thường), hoặc quay vòng nhiều lần qua bình phản ứng trước khi ra khỏi hệ (phương pháp dòng tuần hoàn).

Động học dòng phức tạp, ở đây chỉ giới thiệu sơ lược.

Giả thiết cho một dòng chất phản ứng đi qua bình phản ứng hình trụ có thể tích V_o với tốc độ dòng không đổi U cm^3/s (xem hình 6.1)

Gọi C_i và C_f tương ứng là nồng độ chất phản ứng ở lối vào và lối ra bình phản ứng. Trong phương pháp dòng bình thường nồng độ chất phản ứng giảm theo chiều dài bình phản ứng (có gradien nồng độ).



Hình 6 .1
Dòng chất phản ứng đi qua bình phản ứng

Giả thiết phản ứng là bậc một ứng với phương trình tốc độ.

$$W = -\frac{dC}{dt} = kC \qquad (6.2)$$

Ta hãy theo dõi sự biến thiên nồng độ C chất phản ứng trong thể tích dV giới hạn bởi 2 tiết diện 1 và 2. Số mol chất phản ứng đi vào dV qua tiết diện 1 trong thời gian dt là UCdt. Số mol chất phản ứng rời khỏi dV qua tiết diện 2 trong thời gian dt là U(C + dC)dt (dC là biến thiên nồng độ từ tiết diện 1 đến 2, dC âm nên viết dấu cộng). Độ chênh lệch số mol này phải bằng số mol đã phản ứng trong thể tích dV trong thời gian dt, nghĩa là bằng kCdVdt. Ta có

$$UCdt - U(C + dC)dt = kCdVdt \qquad (6.3)$$

sau vài biến đổi ta nhận được

$$-\frac{dC}{U} = \frac{k}{U}dV \qquad (6.4)$$

Lấy tích phân phương trình này, chú ý giới hạn tích phân $C = C_i$ khi $V = 0$ và $C = C_f$ khi $V = V_o$ ta có..

$$-\int_{C_i}^{C_f}\frac{dC}{C} = \frac{k}{U}\int_{o}^{v_o} dV$$

từ đó

$$\ln \frac{C_f}{C_i} = \frac{-kV_o}{U} \tag{6.5}$$

hoặc

$$C_f = C_i e^{-kV_o/U} \tag{6.6}$$

So sánh (6.6) và (3.5) ta thấy hai công thức này có dạng tương tự nếu thay V_o/U bằng thời gian τ. Vì V_o/U có thứ nguyên thời gian nên tỉ số này được gọi là *thời gian tiếp xúc* τ.

$$\frac{V_o(cm^3)}{U(cm^3 . s^{-1})} = \tau(s) \tag{6.7}$$

τ có ý nghĩa là thời gian trung bình mà chất phản ứng đi qua bình phản ứng. Ta có thể thay đổi τ bằng cách thay đổi một trong 2 đại lượng V_o hoặc U. Xác định nồng độ C_f ở lối ra ứng với các thời gian tiếp xúc τ khác nhau, từ công thức (6.5) tính được k.

Nếu phản ứng là bậc n thì (6.3) trở thành

$$UCdt - U(C + dC)dt = kC^n dVdt \tag{6.8}$$

sau vài biến đổi ta nhận được :

$$\frac{dC}{C^n} = \frac{k}{U} dV \tag{6.9}$$

Lấy tích phân (6.9) với các giới hạn như trên ta được :

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{C_f^{n-1}} - \frac{1}{C_i^{n-1}}\right) = \frac{kV_o}{U} \tag{6.10}$$

Hệ thức này cũng có dạng tương tự như hệ thức (3.30) khi thay V_o/U bằng thời gian τ.

Nếu phản ứng tiến hành theo phương pháp dòng tuần hoàn thì do việc khuấy trộn của bơm tuần hoàn, không có gradien nồng độ theo chiều dài của bình phản ứng, do đó không cần phải tách nguyên tố thể tích dV để xét, mà xét cả thể tích V_o.

Trong một đơn vị thời gian, số mol chất phản ứng đi vào bình bằng UC_i, số mol chất phản ứng ra khỏi bình bằng UC_f, số mol tham gia phản ứng là WV_o (W - tốc độ phản ứng trong đơn vị thể tích), do đó có thể viết :

$$UC_i - UC_f = W.V_o \tag{6.11}$$

hoặc

$$W = \frac{U(C_i - C_f)}{V_o} \tag{6.12}$$

Biết nồng độ C_i và C_f ứng với tốc độ dòng U, dựa vào biểu thức (6.12) ta tính được tốc độ phản ứng W.

Trong các phương pháp nói trên thời gian đưa chất phản ứng vào bình phản ứng và thời gian trộn đều chúng đòi hỏi từ vài giây đến một phút, thời gian đó quá lớn đối với những phản ứng nhanh. Vì vậy đối với những phản ứng nhanh phải áp dụng các phương pháp đo tốc độ khác.

6.1.3. Phương pháp phun

Phương pháp phun thường dùng đối với phản ứng nhanh giữa hai chất lỏng là phương pháp phun ngược chiều 2 tia chất A và chất B và cho chúng gặp nhau trong bình trộn lẫn (hình 6.2).

Phản ứng xảy ra trong bình phản ứng nối liền với bình trộn lẫn, sản phẩm được phân tích nhanh bằng phương pháp thích hợp.

6.1.4. Phương pháp hồi phục cân bằng

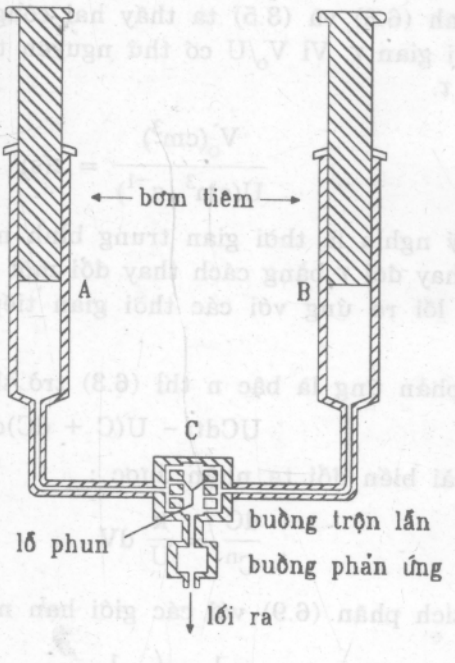
Nếu một phản ứng đang ở trạng thái cân bằng ta thay đổi đột ngột điều kiện ngoài, ví dụ nhiệt độ hoặc áp suất, thì sau một thời gian hệ sẽ chuyển sang trạng thái cân bằng mới.

Thông qua việc xác định thời gian hồi phục cân bằng ta có thể xác định được hằng số tốc độ của phản ứng thuận và nghịch.

Lấy ví dụ phản ứng thuận nghịch

$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} B$$

đã xét ở §4. Biểu thức của tốc độ phản ứng có dạng :



Hình 6.2.
Bình phản ứng trong phương pháp phun

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k'x \qquad (6.13)$$

Khi đạt cân bằng ta có

$$k(a - x_c) - k'x_c = 0 \qquad (6.14)$$

(a là nồng độ đầu của A ; x và x_c tương ứng là nồng độ của B ở thời điểm t và ở trạng thái cân bằng). Sau khi điều kiện ngoài đột ngột thay đổi, hệ chuyển sang trạng thái cân bằng mới. Gọi $\Delta x = x - x_c$ là khoảng chuyển dịch cân bằng. Thay $x = \Delta x + x_c$ và lưu ý $dx/dt = d\Delta x/dt$, từ (6.13), ta có :

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = ka - k\Delta x - kx_c - k'\Delta x - k'x_c \qquad (6.15)$$

kết hợp (6.15) và (6.14) ta được

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -(k + k')\Delta x$$

hoặc

$$\ln\Delta x = -(k + k')t + \text{const} \qquad (6.16)$$

Khi $t = 0$, $\Delta x = (\Delta x)_o$, suy ra const $= \ln (\Delta x)_o$, vậy

$$\ln \frac{(\Delta x)_o}{\Delta x} = (k + k')t \qquad (6.17)$$

Ở đây $(\Delta x)_o$ là khoảng chuyển dịch cân bằng khi t = 0. Nếu chọn $(\Delta x)_o/\Delta x = e$ thì từ (6.17) suy ra

$$t = t_e = \frac{1}{k + k'} \tag{6.18}$$

t_e được gọi là thời gian hồi phục, đó là thời gian cần thiết để khoảng chuyển dịch ban đầu $(\Delta x)_o$ giảm e lần. Bằng thực nghiệm người ta xác định được t_e và dựa vào (6.18) tính được tổng k + k'. Mặt khác nếu biết nồng độ cân bằng x_c thì có thể tính được hằng số cân bằng K = k/k'. Biết tổng số và tỉ số của k và k' ta có thể tính được dễ dàng các giá trị k và k' riêng biệt. Có nhiều phương pháp để thay đổi đột ngột điều kiện cân bằng. Ví dụ nhiệt độ của bình phản ứng có thể tăng từ 2 - 10°C trong thời gian 10^{-6}s do kết quả phóng điện tụ điện có hiệu điện thế 100kV. Thời gian hồi phục cân bằng có thể đo bằng phương pháp đo độ dẫn điện hoặc quang phổ kế. Người ta có thể đo được thời gian hồi phục trong khoảng $1-10^{-6}$s, hằng số tốc độ phản ứng có thể đạt giá trị $k_{max} \approx 10^{11}$l/mol.s.

Áp suất cũng có thể giảm đột ngột, ví dụ từ 50atm xuống 1atm trong thời gian 10^{-4}s bằng cách chọc thủng nắp bình phản ứng (phản ứng trong pha lỏng). Thời gian hồi phục xác định bằng phương pháp đo độ dẫn điện. Thời gian hồi phục có thể đo được trong khoảng 10^{-4} - 50s, hằng số tốc độ có thể đạt giá trị $k_{max} \approx 10^3$ l/mol.s.

Điều kiện để áp dụng phương pháp này là thời gian phá hủy cân bằng phải bé hơn nhiều so với thời gian hồi phục. Đối với những phản ứng cực nhanh ví dụ phản ứng kết hợp ion $\overset{+}{H}$ và OH^-, thời gian phá hủy cân bằng phải vào cỡ 10^{-7} - 10^{-6}s trong khi thời gian hồi phục cỡ 10^{-5} - 10^{-3}s.

6.2. Các phương pháp xác định bậc phản ứng và hằng số tốc độ phản ứng

Giả thiết phản ứng tuân theo phương trình tỉ lượng :

$$\nu_1 A + \nu_2 B + \ldots \rightarrow \text{sản phẩm.}$$

và phương trình động học :

$$W = -\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{dC_A}{dt} = k' C_A^{n_1} C_B^{n_2} \tag{6.19}$$

Để xác định bậc riêng, ví dụ n_1 đối với cấu tử A, người ta lấy tất cả các cấu tử khác đều thừa dư, sao cho sự biến thiên nồng độ của chúng trong phản ứng không ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng, khi đó ta có thể viết :

$$\frac{dC_A}{dt} = k C_A^{n_1} ; \quad k = \nu_1 k' C_B^{n_2} \ldots \tag{6.20}$$

Để xác định bậc chung $n = n_1 + n_2 + \ldots$ thì nồng độ các cấu tử phải lấy với tỉ lệ theo đúng phương trình tỉ lượng.

Chẳng hạn đối với phản ứng giữa A và B mà nồng độ được lấy theo đúng phương trình tỉ lượng, nghĩa là

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \text{ hay } C_B = C_A \frac{\nu_2}{\nu_1}$$

ta sẽ có :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \nu_1 k' C_A^{n_1} \left(C_A \frac{\nu_2}{\nu_1} \right)^{n_2} = k C_A^n \tag{6.21}$$

với $$k = \nu_1 k' \left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^{n_2} ; \qquad n = n_1 + n_2$$

Sau đây ta khảo sát một số phương pháp xác định bậc phản ứng.

6.2.1. Phương pháp so sánh các đường cong động học với thông số vô thứ nguyên

Từ (6.20) và (6.21) ta có thể viết phương trình chung dưới dạng.

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \tag{6.22}$$

nếu $n \neq 1$, khi lấy tích phân ta có :

$$\frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}}\right] = kt$$

Đặt $\alpha = \frac{C}{C_o}$ và $\tau = kC_o^{n-1}t$ (6.23)

α và τ tương ứng là các thông số nồng độ và thời gian vô thứ nguyên

Phương trình trên trở thành :

$$\frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{\alpha^{n-1}} - 1\right] = kC_o^{n-1}t = \tau$$

hoặc

$$\lg\tau = \lg\left(\frac{\alpha^{1-n} - 1}{n-1}\right) \tag{6.24}$$

Bảng 6.1. *Giá trị lg τ ứng với các giá trị $\alpha = C/C_o$ khác nhau.*

α	n				
	0	0,5	1	1,5	2
0,9	$\bar{1}$,000	$\bar{1}$,011	$\bar{1}$,022	$\bar{1}$,034	$\bar{1}$,046
0,8	$\bar{1}$,301	$\bar{1}$,325	$\bar{1}$,348	$\bar{1}$,373	$\bar{1}$,398
0,7	$\bar{1}$,477	$\bar{1}$,514	$\bar{1}$,552	$\bar{1}$,592	$\bar{1}$,632
0,6	$\bar{1}$,602	$\bar{1}$,654	$\bar{1}$,708	$\bar{1}$,765	$\bar{1}$,824
0,5	$\bar{1}$,699	$\bar{1}$,768	$\bar{1}$,841	$\bar{1}$,918	0,000
0,4	$\bar{1}$,778	$\bar{1}$,866	$\bar{1}$,962	0,065	0,176
0,3	$\bar{1}$,845	$\bar{1}$,957	0,081	0,218	0,368
0,2	$\bar{1}$,902	0,044	0,206	0,393	0,602
0,1	$\bar{1}$,954	0,136	0,362	0,636	0,954

Nếu n = 1, thay C bởi α và t bởi τ trong (6.22) ta sẽ có

$$-\frac{d\alpha}{\alpha} = d\tau ,$$

sau khi lấy tích phân ta được $-\ln\alpha = \tau$

hoặc $$\lg\tau = \lg(-\ln\alpha) \tag{6.25}$$

Như vậy, ứng với các giá trị α và n cho sẵn, ta tính được lgτ theo các phương trình (6.24) hoặc (6.25). Mối liên hệ giữa lgτ, $\alpha = C/C_o$ và n được trình bày trên bảng 6.1 và trên hình 6.3.

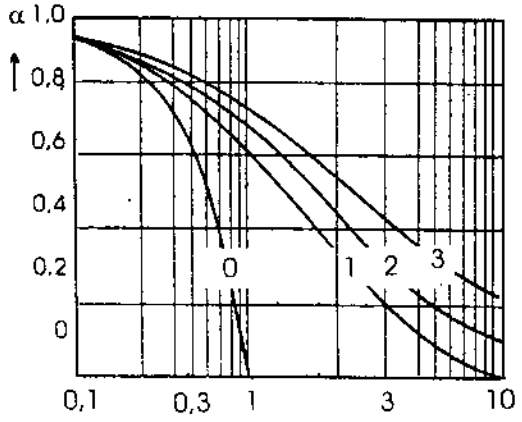
Việc xác định bậc phản ứng được tiến hành như sau.

Theo số liệu thực nghiệm ta tính giá trị $\alpha = C/C_o$ ở các thời điểm khác nhau, rồi dựng đồ thị $\alpha = f(lgt)$.

Vì $\tau = kC_o^{n-1}t$

hay $lg\tau = lgt + lg(C_o^{n-1})$

Do đó đối với một giá trị n cho sẵn hai đường cong lí thuyết $\alpha = f(lg\tau)$ và thực nghiệm $\alpha = f(lgt)$ sẽ trùng nhau khi xê dịch đường cong thực nghiệm một khoảng cố định ($lgC_o^{n-1} = const$) trên trục hoành. Phương pháp này cho kết quả càng chính xác khi phản ứng có độ chuyển hóa càng sâu, từ $\alpha \approx 1$ đến $\alpha \approx 0,2$.



Hình 6.3.
Sự phụ thuộc nồng độ tương đối α vào thông số thời gian τ ứng với các bậc khác nhau (0, 1, 2, 3).

Ví dụ 1 : Phản ứng phân hủy metyl clorofomiat thành photgen trong pha hơi xảy ra theo phương trình.

$$ClCOOCCl_3(k) \longrightarrow 2COCl_2(k)$$

Áp suất chung P biến thiên theo thời gian như sau.

t,s	P,mmHg	t,s	P,mmHg
0	15,03(P_o)	751	20,33
51	15,48	1132	22,27
206	16,74	1575	23,98
454	18,57	2215	25,89

Hãy xác định bậc và hằng số tốc độ phản ứng.

Lời giải : Gọi P_M là áp suất riêng của metyl clorofomiat và x là phần áp suất của chất phản ứng chuyển ra sản phẩm. Ta có :

$$ClCOOCCl_3(k) \longrightarrow 2COCl_2(k)$$

khi $t = 0$: $P_M = P_o$ 0

$t = t$: $P_M = P_o - x$ $2x$

Áp suất chung

$$P = P_M + 2x = P_o + x$$

$$P - P_o = x$$

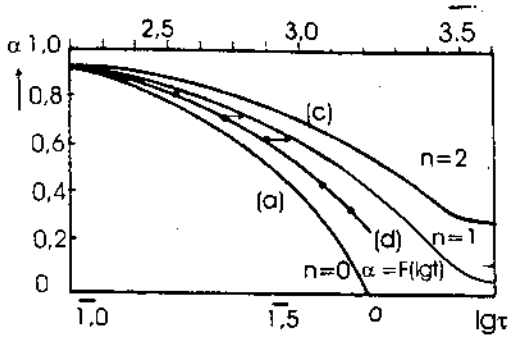
$$P_M = P_o - x = 2P_o - P$$

Các số liệu để tính toán được ghi ở bảng 6.2 dưới đây :

Bảng 6.2. ***Phản ứng phân hủy metyl clorofomiat***

t,s	lgt	P_M, mmHg	$\alpha = P_M/P_o$
0		15,03	1
51	1,707	14,58	0,969
206	2,303	13,32	0,885
454	2,657	11,49	0,763
751	2,875	9,73	0,646
1132	3,053	7,79	0,517
1575	3,197	6,08	0,404
2215	3,345	4,17	0,277

Trên hình 6.4. trình bày các đường cong lí thuyết $\alpha = f(lg\tau)$ ứng với các bậc khác nhau (a, b, c) và đường cong thực nghiệm $\alpha = f(lgt)$ (d). Nếu xê dịch đường cong (d) sang phải nó sẽ trùng với đường (b) ứng với n = 1. Vậy phản ứng đang xét có bậc bằng một.



Hình 6.4.
Các đường cong lí thuyết $\alpha = f(lg\tau)$ ứng với n = 0 (a) ; n = 1 (b) ; n = 2 (c) và đường cong thực nghiệm $\alpha = f(lgt)$ (d)

6.2.2. Phương pháp tốc độ đầu (phương pháp Van't Hoff)

Giả thiết ta cần xác định bậc n_1 trong phương trình (6.19). Muốn vậy ta cần làm ít nhất hai thí nghiệm ứng với hai nồng độ đầu của A khác nhau, ví dụ $C^o_{A,1}$ và $C^o_{A,2}$, còn nồng độ của B thì giữ nguyên.

Trong trường hợp này ta có :

$$W^o_1 = k(C^o_{A,1})^{n_1} \; ; \qquad W^o_2 = k(C^o_{A,2})^{n_1}$$

với $$k = k'(C^o_B)^{n_2}$$

Lấy loga ta có :

$$\lg W^o_1 = \lg k + n_1 \lg C^o_{A,1}$$

$$\lg W^o_2 = \lg k + n_1 \lg C^o_{A,2}$$

Từ đó suy ra :

$$n_1 = \frac{\lg W^o_2 - \lg W^o_1}{\lg C^o_{A,2} - \lg C^o_{A,1}} = \frac{\Delta \lg W^o}{\Delta \lg C^o_A} \qquad (6.26)$$

Bằng cách tương tự có thể xác định bậc riêng đối với các cấu tử khác.

6.2.3. Phương pháp dựa vào đường cong động học

Giả thiết bằng thực nghiệm ta thu được một đường cong động học biểu diễn sự phụ thuộc nồng độ chất phản ứng theo thời gian, C = C (t). Bậc phản ứng n trong phương trình tốc độ.

$$W = -\frac{dC}{dt} = kC^n \qquad (6.27)$$

có thể xác định bằng mấy cách như sau :

6.2.3.1. Phương pháp vi phân đồ thị (xem ví dụ 4).

Trước hết kẻ đường tiếp tuyến với đường cong động học để xác định tốc độ phản ứng ở các nồng độ khác nhau. Sau đó xây dựng đồ thị lgW phụ thuộc lgC. Độ dốc của đường biểu diễn (đường thẳng) chính là bậc n của phản ứng, vì ta có :

$$\lg W = \lg k + n \lg C$$

$$n = \frac{\Delta \lg W}{\Delta \lg C} \qquad (6.28)$$

Trong biểu thức (6.26) W_o là tốc độ đầu, ở thời điểm t = 0, còn trong biểu thức (6.28) W là tốc độ ở thời điểm t bất kì ứng với nồng độ C. Trong trường hợp đường biểu diễn lgW phụ thuộc lgC không thẳng thì điều đó có nghĩa rằng phương trình (6.27) không áp dụng được đối với phản ứng khảo sát.

6.2.3.2. Phương pháp một đường cong

Nếu gọi C_o là nồng độ đầu và đặt $\alpha = C/C_o$ hay $C = \alpha C_o$ từ biểu thức (6.27) ta nhận được

$$-\frac{d\alpha}{dt} = kC_o^{n-1}\alpha^n$$

Sau khi phân chia biến số và lấy tích phân ta được :

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{\alpha^{n-1}} - 1\right) = kC_o^{n-1}t \qquad (6.29)$$

Gọi α_1 và α_2 là tỉ lệ nồng độ chưa phản ứng tại hai thời điểm t_1 và t_2, ta có :

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{\alpha_1^{n-1}} - 1\right) kC_o^{n-1}t_1$$

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{\alpha_2^{n-1}} - 1\right) kC_o^{n-1}t_2$$

Chia 2 phương trình cho nhau ta được :

$$\frac{\dfrac{1}{\alpha_2^{n-1}} - 1}{\dfrac{1}{\alpha_1^{n-1}} - 1} = \frac{t_2}{t_1} \qquad (6.30)$$

Nếu chọn trên đường cong động học 2 nồng độ C_1 và C_2 ứng với 2 thời điểm t_1 và t_2, sao cho thỏa mãn điều kiện $\alpha_2 = \alpha_1^2$, thì từ (6.30) ta có :

$$\alpha_1^{n-1} = \frac{1}{\frac{t_2}{t_1} - 1}$$

hoặc

$$n = 1 - \frac{\lg\left(\frac{t_2}{t_1} - 1\right)}{\lg\alpha_1} \qquad (6.31)$$

Ví dụ 2 : Phản ứng phân hủy NO_2 ở áp suất thấp và nhiệt độ cao là bất thuận nghịch. Hãy dựa vào các số liệu dưới đây để xác định bậc phản ứng.

Bảng 6.3. ***Phản ứng phân hủy NO_2***

Thời gian, s	$[NO_2] . 10^{11}$ mol/l
0	17,8
20	10,6
40	7,1
60	5,4
80	4,6
100	4,0

Lời giải : Trước hết vẽ đường cong động học (hình 6.5). Chọn trên đường cong 2 thời điểm t_1 và t_2 ứng với 2 độ sâu của phản ứng α_1 và α_2 sao cho $\alpha_1^2 = \alpha_2$. Ví dụ chọn $t_1 = 20s$, thì $\alpha_1 = C_1/C_o = \frac{10,6}{17,8} = 0,595$;

Khi đó

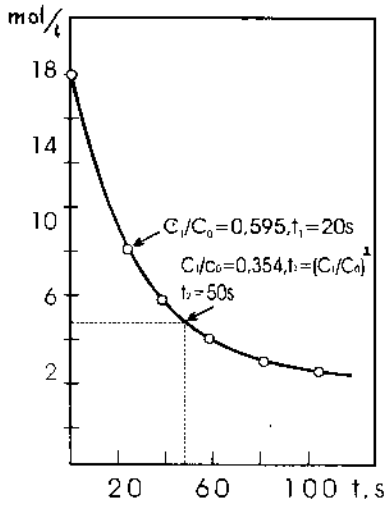
$\alpha_2 = \alpha_1^2 = 0,595^2 = 0,354 = \frac{C_2}{17,8}$; suy ra

$C_2 = 6,35 . 10^{-11}$ mol/l và $t_2 = 50s$ (theo đồ thị)

Vậy theo công thức (6.31) ta có :

$$n = 1 - \frac{\lg\left(\frac{50}{20} - 1\right)}{\lg 0,595} \approx 2$$

Bằng phương pháp vi phân đồ thị, kẻ các đường tiếp tuyến với đường cong động học để xác định tốc độ ứng với các nồng độ khác nhau rồi áp dụng công thức 6.28 ta cũng tìm được n = 2.



Hình 6.5.
Xác định bậc phản ứng phân hủy NO_2 dựa vào một đường cong động học

6.2.3.3. Phương pháp hai đường cong

Nếu từ thực nghiệm thu được hai đường cong động học ứng với hai nồng độ đầu khác nhau,

C_1^o và C_2^o, thì bậc phản ứng cũng có thể xác định được như sau. Chọn trên hai đường cong ấy hai thời điểm t_1 trên đường 1 và t_2 trên đường 2 ứng với cùng một độ sâu của phản ứng α như nhau, nghĩa là sao cho $\frac{C_1}{C_1^o} = \frac{C_2}{C_2^o} = \alpha$ khi đó áp dụng công thức (6.29) ta có :

$$k\left(C_1^o\right)^{n-1} t_1 = k\left(C_2^o\right)^{n-1} t_2$$

$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{C_1^o}{C_2^o}\right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\lg\frac{t_2}{t_1}}{\lg\frac{C_1^o}{C_2^o}} \qquad (6.32)$$

Ví dụ 3 : Hãy xác định bậc của một phản ứng, biết rằng nếu nồng độ đầu chất phản ứng là C_o thì thời gian phản ứng hết 40% là 10 phút, nếu nồng độ đầu tăng lên 5 lần thì thời gian phản ứng hết 40% là 24 giây.

Lời giải 10 phút = 600s.

Áp dụng công thức (6.32) ta có :

$$n = 1 + \frac{\lg\frac{600}{24}}{\lg\frac{5C_o}{C_o}} = 1 + \frac{\lg 25}{\lg 5} = 1 + \frac{1,397}{0,698} = 3$$

6.2.3.4. Phương pháp thời gian bán hủy

Dựa vào đường cong động học C = C (t) ta có thể xác định được thời gian bán hủy $t_{1/2}$ là thời gian để nồng độ ban đầu giảm một nửa. Mặt khác dựa vào công thức ở bảng 3. 1 ta có thể tính được thời gian bán hủy đối với các bậc khác nhau. Bằng cách so sánh giá trị $t_{1/2}$ nhận được từ đồ thị và từ tính toán ta sẽ biết được bậc phản ứng.

Ví dụ 4 : Đối với phản ứng phân hủy NH_3 trên vonfram đốt nóng ở 1100°C người ta xác định được thời gian bán hủy phụ thuộc vào áp suất đầu của NH_3 như sau.

$p^o_{NH_3}$ (mmHg)	265	130	58
$t_{1/2}$ (phút)	7,6	3,7	1,7

Hãy xác định bậc và hằng số tốc độ của phản ứng.

Lời giải : Theo các công thức tính $t_{1/2}$ ở bảng 3 .1 ta có nhận xét : nếu bậc phản ứng n > 1 thì $t_{1/2}$ biến thiên ngược với nồng độ đầu ; nếu n = 1 thì $t_{1/2}$ không phụ thuộc nồng độ đầu. Nếu n < 1 thì $t_{1/2}$ biến thiên cùng chiều với nồng độ đầu. Đây chính là trường hợp của bài toán này. Giả thiết n = 0, khi đó áp dụng công thức (3.34) ta có :

$$t_{1/2} = \frac{P_o}{2k} ; \qquad \frac{P_o}{2t_{1/2}} = k = \text{const} ;$$

$$\frac{265}{15,2} = \frac{130}{7,4} = \frac{58}{3,4} = 17,3\text{mmHg} \cdot \text{ph}^{-1}$$

Như vậy giả thiết n = 0 là đúng (phản ứng bậc không)

6.2.3.5. Phương pháp đoán và thử :

Nếu cho biết sự phụ thuộc nồng độ chất phản ứng vào thời gian, thì bậc phản ứng có thể xác định bằng cách tính hằng số k theo bậc mà ta giả thiết. Hằng số k được tính theo các biểu thức nêu ở bảng 3.1. Nếu hằng số k có giá trị không đổi (không phụ thuộc nồng độ) thì bậc được giả thiết là đúng, nếu các giá trị k nhận được phụ thuộc vào nồng độ thì bậc được giả thiết là sai, và ta phải chọn bậc khác để tính toán, cho đến khi nhận được giá trị không đổi của k.

Phương pháp này sử dụng các phương trình động học ở dạng tích phân nên được gọi là *phương pháp tích phân*, để phân biệt với các phương pháp phải sử dụng đến phương trình tốc độ ở dạng vi phân (phương trình 6.27) gọi là *phương pháp vi phân*

Trong các phương pháp kể trên, phương pháp tốc độ đầu cho kết quả tin cậy nhất, vì nó loại trừ được ảnh hưởng của sản phẩm phản ứng. Các phương pháp khác ít tin cậy hơn nếu sản phẩm phản ứng có tác dụng làm tăng tốc độ phản ứng (tự xúc tác), hoặc làm giảm tốc độ phản ứng (ức chế).

Dưới đây nêu một ví dụ xác định bậc phản ứng bằng cả 2 phương pháp vi phân và tích phân.

Ví dụ 5 : Cho phản ứng giữa trimetylamin (T) và n - propyl bromua (P) trong dung dịch với nồng độ đầu $[T]_o = [P]_o = 0,1$ mol/l :

$$N(CH_3)_3 + CH_3CH_2CH_2Br \longrightarrow (CH_3)_3(CH_2CH_2CH_3)N^+ + Br^-$$

Sự phụ thuộc của độ chuyển hóa vào thời gian được biết như sau :

Bảng 6.4. ***Phản ứng giữa trimetylamin và n - propyl bromua***

t, phút	Độ chuyển hóa, %
13	11,2
34	25,7
59	36,7
120	55,2

Hãy xác định bậc phản ứng bằng cả 2 phương pháp vi phân và tích phân

Lời giải :

I - Phương pháp tích phân

a) *Giả thiết bậc 1* :

$$W = -\frac{d[T]}{dt} = k_1[T]$$

Vì độ chuyển hóa $x = \dfrac{[T]_o - [T]}{[T]_o}$

Suy ra $[T] = [T]_o(1 - x)$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[T]_o}{[T]} = \frac{1}{13.60} \ln \frac{0,1}{0,0888} = 1,54 . 10^{-4}\ s^{-1}$$

tính cho độ chuyển hóa 11,2% ; Giá trị k_1 ứng với các độ chuyển hóa khác được ghi ở bảng 6.5.

b) *Giả thiết bậc 2* :

$$W = -\frac{d[T]}{dt} = k_2[T]^2$$

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[T]} - \frac{1}{[T]_o}\right)$$

$$k_2 = \frac{1}{t[T]_o}\left(\frac{1}{1-x} - 1\right) = \frac{0,112}{60 . 13 . 0,1(1-0,112)} = 1,63 . 10^{-3}\ \frac{l}{mol . s}$$

tính cho độ chuyển hóa 11,2%. Các giá trị k_2 khác được ghi ở bảng 6.5.

Bảng 6.5. ***Kết quả tính hằng số tốc độ (ví dụ 5, bảng 6.4)***

t, s	$k_1 . 10^4, s^{-1}$	$k_2 . 10^3 \frac{l}{mol . s}$	[B] = $[T]_o$ - [T], mol/l
780	1,54	1,63	0,0112
2040	1,46	1,70	0,0257
3540	1,30	1,64	0,0367
7200	1,12	1,71	0,0552
		$\bar{k}_2$ = 1,67	

Qua bảng 6.5 ta có thể kết luận phản ứng là bậc 2, vì k_2 gần xấp xỉ nhau, trong khi k_1 giảm rõ rệt theo thời gian.

II - Phương pháp vi phân

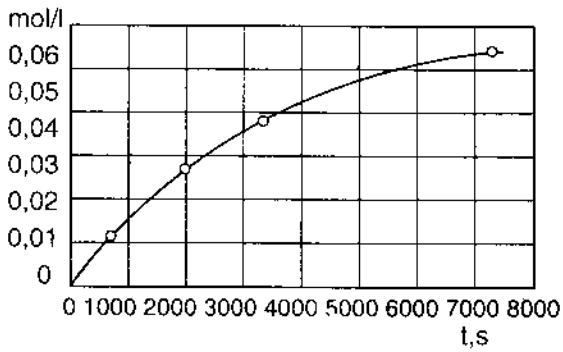
Trước hết vẽ đường cong động học chỉ độ tăng của ion Br^-, kí hiệu [B] theo thời gian (hình 6.6)

Ta có :

$$[B] = [T]_o - [T] = [T]_o - [T]_o(1 - x) = x[T]_o$$

$$W = -\frac{d[T]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

Tốc độ được xác định bằng độ dốc của đường tiếp tuyến với đường cong động học tại các điểm tương ứng, kết quả được ghi ở bảng 6.6.



Hình 6.6.
Phản ứng giữa $N(CH_3)_3$ và $CH_3CH_2CH_2Br$.
Biến thiên nồng độ Br^- theo thời gian.

Bảng 6.6. *Kết quả tính tốc độ (ví dụ 5)*

Nồng độ, mol/l		$W = -\frac{d[T]}{dt}$ mol/l . s
[B]	[T]	
0,0	0,	$1,58.10^{-5}$
0,01	0,09	$1,38.10^{-5}$
0,02	0,08	$1,14.10^{-5}$
0,03	0,07	$0,79.10^{-5}$
0,04	0,06	$0,64.10^{-5}$
0,05	0,05	$0,45.10^{-5}$

Trên hình 6.7 trình bày đồ thị lgw phụ thuộc lg[T]. Dựa vào đồ thị ta tính được bậc phản ứng theo biểu thức (6.28) :

$$n = \frac{\Delta lgW}{\Delta lg[T]} = 2$$

Như vậy phản ứng là bậc 2, ứng với phương trình tốc độ.

$$W = k_2[T]^2$$

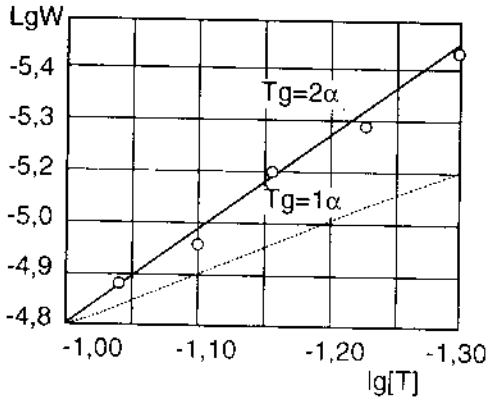
$$lgW = lgk_2 + 2lg[T]$$

hay $lgW = -2,76 + 2lg[T]$ (theo đồ thị 6.7)

Như vậy : $lgk_2 = -2,76$

$k_2 = 1,73.10^{-3}$ l/mol.s

Giá trị này gần với giá trị trung bình $\bar{k}_2 = 1,67.10^{-3}$ thu được theo phương pháp tích phân ở trên. Đường chấm chấm trên đồ thị được vẽ với giả thiết phản ứng là bậc một.



Hình 6.7.
Xác định bậc phản ứng theo tốc độ của đường thẳng lgW –lgC (C = [N $(CH_3)_3$] = [T].

Nhận xét : Cả 2 phương pháp đều cho kết quả phản ứng là bậc 2. Theo phương pháp đầu, việc khẳng định bậc 2 dựa trên cơ sở hằng số k_2 ổn định hơn k_1 (giảm một cách có hệ thống). Theo phương pháp sau, bậc được tính trực tiếp từ độ dốc của đường thẳng lgW phụ thuộc lg [T]. Tuy nhiên việc phân biệt giữa các bậc theo phương pháp sau (vi phân) là rõ rệt hơn, vì theo phương pháp đầu (tích phân) các giá trị k_1 tuy có giảm nhưng chúng chỉ sai lệch khỏi giá trị trung bình không quá 17% . Nói cách khác, phương pháp tích phân dễ làm che lấp những sai lệch nhỏ của hằng số tốc độ.

6.2.4. Các phương pháp xác định bậc phản ứng và hằng số tốc độ dựa vào sự biến thiên các tính chất vật lí

Trong thực tế để xác định bậc và hằng số tốc độ phản ứng người ta dựa vào sự biến thiên theo thời gian của nồng độ, hoặc một đại lượng vật lí nào đó tỉ lệ tuyến tính với nồng độ.

6.2.4.1. Tương quan giữa nồng độ và các tính chất vật lí :

Trong các thí nghiệm động học, biến thiên của nồng độ thường được theo dõi qua biến thiên của một số đại lượng vật lí, ví dụ độ dẫn điện, mật độ quang, góc quay mặt phẳng phân cực v.v... nếu phản ứng xảy ra trong dung dịch, hoặc áp suất nếu phản ứng xảy ra trong pha khí.

Giả thiết có phản ứng :

$$nA + mB + pC \rightarrow rZ$$

Cho giá trị của đại lượng vật lí λ tỉ lệ tuyến tính với nồng độ ở thời điểm t

$$\lambda = \lambda_M + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_C + \lambda_Z$$

trong đó λ_M là phần đóng góp của môi trường, λ_A λ_B λ_C và λ_Z là phần đóng góp của các chất phản ứng và sản phẩm.

Vì λ_i tỉ lệ với nồng độ cấu tử i, ví dụ $\lambda_A = k_A [A]$, cho nên nếu gọi a, b và c là nồng độ đầu của A, B và C, và x là số đương lượng gam đã tham gia phản ứng ở thời điểm t, thì ta có :

$$\lambda = \lambda_M + k_A(a - nx) + k_B(b - mx) + k_C(c - px) + k_Z rx$$

và

$$\lambda_o = \lambda_M + k_A a + k_B b + k_C c$$

$$\lambda_\infty = \lambda_M + k_B\left(b - \frac{ma}{n}\right) + k_C\left(c - \frac{pa}{n}\right) + k_Z\frac{ra}{n}$$

trong đó λ_o và λ_∞ là giá trị λ ở thời điểm không và vô tận, và trong phương trình cuối cùng ta giả thiết rằng lượng chất A là ít nhất (khi $t = \infty$, $[A] = 0$).

Từ các phương trình trên ta có :

$$\lambda_\infty - \lambda_o = k_Z\frac{ra}{n} - k_A a - k_B\frac{ma}{n} - k_C\frac{pa}{n} \qquad (6.33)$$

$$\lambda - \lambda_o = k_Z rx - k_A nx - k_B mx - k_C px \qquad (6.34)$$

Có thể viết :

$$\lambda - \lambda_o = x\Delta k$$

$$\lambda_\infty - \lambda_o = (a/n)\Delta k$$

và

$$\lambda_\infty - \lambda = (a/n - x)\Delta k$$

với

$$\Delta k = k_Z r - k_A n - k_B m - k_C p$$

Từ đó rút ra :

$$\frac{nx}{a} = \frac{\lambda - \lambda_o}{\lambda_\infty - \lambda_o} \qquad (6.35)$$

$$\frac{a}{a - nx} = \frac{\lambda_\infty - \lambda_o}{\lambda_\infty - \lambda} \qquad (6.36)$$

Các biểu thức tương tự cũng có thể thu được đến với các cấu tử khác, ví dụ đến với cấu tử B

$$\frac{b}{b - mx} = \frac{(b/a)(\lambda_\infty - \lambda_o)}{(b/a)(\lambda_\infty - \lambda_o) - (m/n)(\lambda - \lambda_o)} \qquad (6.37)$$

Dễ hiểu rằng các công thức này sẽ trở nên đơn giản hơn nhiều nếu các nồng độ lấy tương ứng với hệ số tỉ lượng, nghĩa là b/a = m/n, v.v...

Dưới đây nêu một số ví dụ để minh họa cách tính hằng số tốc độ của phản ứng trong pha khí và trong dung dịch.

6.2.4.2. Phản ứng trong pha khí :

Ví dụ 6. Cho phản ứng phân hủy butyl peoxit bậc 3 xảy ra trong pha khí, tạo thành axeton và etan như sau :

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow 2(CH_3)_2CO + C_2H_6$$

Hãy xác định bậc và hằng số tốc độ phản ứng cho biết sự phụ thuộc của áp suất chung vào thời gian (xem bảng 6.7)

Lời giải : Giả thiết phản ứng là bậc 1. Ta có :

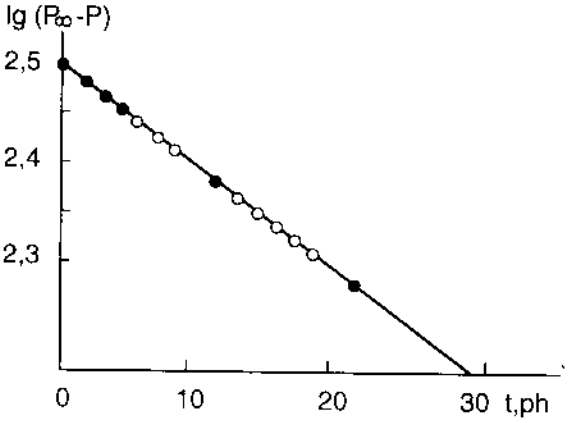
$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{P_\infty - P_o}{P_\infty - P} \qquad (6.38)$$

hoặc

$$\lg(P_\infty - P) = \lg(P_\infty - P_o) - \frac{k_1}{2,303} t \qquad (6.39)$$

Ở đây tỉ số nồng độ a/a–x của peoxit được thay bằng tỉ lệ áp suất $(P_\infty - P_o)/(P_\infty - P)$ theo hệ thức (6.36). Giá trị k_1 tính theo công thức (6.38) trình bày ở bảng 6.7 là khá ổn định và trùng với giá trị k_1 tính từ độ dốc của đường biểu diễn phương trình (6.39) (hình 6.8). Như vậy giả thiết phản ứng bậc 1 là đúng, và hằng số tốc độ $k_1 = 2,09.10^{-2} ph^{-1}$.

Qua ví dụ này ta thấy đối với phản ứng bậc 1, để tính k_1 không bắt buộc phải biết P_o (hay nói chung λ_o). Còn giá trị P_∞ về nguyên tắc có thể suy ra từ phương trình phản ứng, chẳng hạn ở đây $P_\infty = 3P_o$. Tuy nhiên thông thường người ta sử dụng giá trị P_∞ xác định bằng thực nghiệm, như trong ví dụ này $P_\infty = 491,8 < 3.173,5$ Nguyên nhân vì 1 phần peoxit phân hủy thành sản phẩm phụ khác.



Hình 6.8.
Xác định k_1 theo phương trình (6.39)

Bảng 6.7. ***Phân hủy butyl peoxit bậc 3 ở 154,60°C***

t, phút	Áp suất chung P, mmHg	$P_\infty - P$	$k_1 . 10^2$, ph^{-1}	t, phút	Áp suất chung P, mmHg	$P_\infty - P$	$k_1 . 10^2$, ph^{-1}
0	173,5	318,3		12	244,4	247,4	2,07
2	187,3	304,5		14	254,5	237,3	2,00
3	193,4	298,3	2,15	15	259,2	232,5	2,06
5	205,3	286,5	2,03	17	268,7	223,1	2,06
6	211,3	280,5	2,05	18	273,9	217,9	2,16
8	222,9	268,9	2,10	20	282,0	209,7	2,08
9	228,6	263,2	2,07	21	286,8	204,9	2,05
11	239,8	251,9	2,16	∞	491,8	T.bình	2,09 ± 0,05

Trong trường hợp phức tạp hơn, nếu sản phẩm phụ là đáng kể thì ta phải tìm cách tính được phần biến thiên áp suất do phản ứng phụ gây ra, khi đó mới có thể tính được hằng số tốc độ của phản ứng chính một cách chính xác. Sau đây nêu một ví dụ.

Ví dụ 7 : (Loại trừ phản ứng phụ)

Trong phản ứng ngưng tụ 1,3 butađien và acrolein để hình thành tetrahiđrobenzanđehit xảy ra ở 291,2°C, phản ứng phụ là sự đime hóa butađien :

Ngưng tụ :

$$CH_2CHCHCH_2 + CH_2CHCHO \longrightarrow C_6H_9CHO \qquad (I)$$

Đime hóa : $2C_4H_6 \longrightarrow C_8H_{12}$ (II)

Tất cả các chất trong hệ đều ở thể khí ; Cho áp suất đầu của acrolein và butađien là $P^o_{acr} = 418,2$, $P^o_{but} = 240,0$ mmHg. Người ta theo dõi độ giảm áp suất chung ΔP theo thời gian (3 cột đầu ở bảng 6.8). Hãy xác định hằng số tốc độ k_I của phản ứng ngưng tụ, cho biết hằng số tốc độ k_{II} của phản ứng đime hóa ở nhiệt độ thí nghiệm bằng 5.10^{-8} $mm^{-1}.s^{-1}$; Cả hai phản ứng đều là bậc 2 .

Lời giải :

Gọi ΔP_I và ΔP_{II} là biến thiên áp suất do mỗi phản ứng (I) và (II) gây ra ; ΔP_{butI} và ΔP_{butII} là biến thiên áp suất butađien trong mỗi phản ứng (I) và (II) ;

ΔP_{acr} là biến thiên áp suất acrolein.

ΔP là biến thiên áp suất chung trong hệ.

Nhìn vào 2 phản ứng (I) và (II) có thể viết :

$$\Delta P_{butI} = \Delta P_{acr} = \Delta P_I$$

$$\Delta P_{butII} = 2\Delta P_{II}$$

$$\Delta P = \Delta P_I + \Delta P_{II}$$

Từ ba hệ thức này dễ dàng suy ra :

$$\Delta P_{acr} = \Delta P - \Delta P_{II} \qquad (6.40)$$

$$\Delta P_{but} = \Delta P_{butI} + \Delta P_{butII} = \Delta P + \Delta P_{II} \qquad (6.41)$$

Mặt khác, đối với phản ứng (II) ta có :

$$-\Delta P_{II} = k_{II}(P_{but})^2 \Delta t \qquad (6.42)$$

Biết ΔP_{II} và ΔP, dựa vào (6.40) và (6.41) tính được ΔP_{acr} và ΔP_{but} từ đó tính được P_{acr} và P_{but} ở từng thời điểm, cuối cùng xác định k_I theo phương trình .

$$-\frac{\Delta P_{acr}}{\Delta t} = k_I(P_{acr})(P_{but}) \qquad (6.43)$$

Cách tính cụ thể như sau :

Đối với khoảng thời gian đầu tiên, thay vào biểu thức (6.42) $k_{II} = 5.10^{-8} mm^{-1}.s^{-1}$; $P^o_{but} = 240mmHg$, $\Delta t = 63s$, tính được $\Delta P_{II} = -0,2$ mmHg ; Tiếp theo dựa vào (6.40) và (6.41) tính được

$$\Delta P_{acr} = -6,1 + 0,2 = -5,9 \; ; \qquad P_{acr} = 418,2 - 5,9 = 412,3$$

$$\Delta P_{but} = -6,1 - 0,2 = -6,3 \; ; \qquad P_{but} = 240 - 6,3 = 233,7$$

Tiếp đó dựa vào (6.43) tính được.

$$k_I = \frac{5,9}{63 \,.\, (415,3)(236,8)} = 9,6 \,.\, 10^{-7} mm^{-1} \,.\, s^{-1}$$

(ở đây P_{but} và P_{acr} lấy giá trị trung bình trong khoảng thời gian Δt).

Cách tính tương tự áp dụng cho các khoảng thời gian tiếp theo – Kết quả tính toán ghi ở bảng 6.8.

Bảng 6.8. ***Phản ứng ngưng tụ acrolein và butadien ở 291,2°C*** (áp suất – mmHg)

t, s	P	$-\Delta P$	$-\Delta P_{II}$	P_{acr}	P_{but}	$k_I.10^{-7}$,$mm^{-1}.s^{-}$
0	658,2			418,2	240,0	
63	652,1	6,1	0,2	412,3	233,7	9,6
181	641,4	10,7	0,3	401,9	222,7	9,5
384	624,1	17,3	0,5	385,1	204,9	9,9
542	612,2	11,9	0,3	373,5	192,7	9,7
745	598,1	14,1	0,3	359,7	178,3	10,0
925	587,1	11,0	0,3	349,0	167,0	9,7
1.145	574,9	12,2	0,3	337,1	154,5	9,8
1.374	564,1	10,8	0,3	326,6	143,4	9,3
1.627	552,8	11,3	0,2	315,5	131,9	9,9
1.988	539,4	13,4	0,3	302,4	118,2	9,4
				Trung bình		9,7

Hằng số k_I cũng có thể xác định bằng đồ thị, dựa vào phương trình :

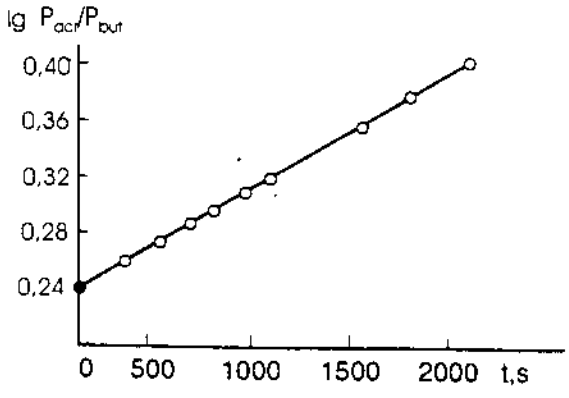
$$k_t = \frac{1}{t(P^o_{acr} - P^o_{but})} \ln \frac{P_{acr}}{P_{but}} + \text{const} \qquad (6.44)$$

Từ độ dốc của đồ thị $\lg(P_{acr}/P_{but})$ – t (hình 6.9) tính được $k_I = 10{,}9.10^{-7} mm^{-1}.s^{-1}$; Giá trị này hơi lớn hơn giá trị k_I trung bình ($9{,}7.10^{-7}$) ghi ở bảng 6.8 ; Nguyên nhân là do sự có mặt của phản ứng phụ mà việc sử dụng phương trình (6.44) không loại trừ được.

Khi nghiên cứu phản ứng trong pha khí cần lưu ý đến thứ nguyên của hằng số tốc độ k.

Đối với phản ứng bậc 1, thứ nguyên của k là nghịch đảo của thời gian và không phụ thuộc thứ nguyên của nồng độ.

Đối với phản ứng bậc cao hơn thì thứ nguyên của k phụ thuộc thứ nguyên của nồng độ. Dưới đây nêu 1 ví dụ về phản ứng bậc 2.



Hình 6.9.
Xác định k_I theo phương trình (6.44)

Ví dụ 8 : (Đổi thứ nguyên của k).

Đối với phản ứng phân hủy HI trong pha khí ở nhiệt độ 321,4°C, người ta xác định được hằng số tốc độ của phản ứng thuận k và phản ứng nghịch k' như sau :

$$k = 1{,}99.10^{-6} l/mol.s \; ; \qquad k' = 1{,}50.10^{-4} l/mol.s.$$

Các giá trị k và k' sẽ thay đổi như thế nào nếu đơn vị nồng độ mol/l chuyển sang atm (tốc độ giữ nguyên đơn vị mol/l. s)

Lời giải : Phản ứng :

$$2HI \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} H_2 + I_2$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_C[HI]^2 - k'_C[H_2][I_2] = k_P P_{HI}^2 - k'_P P_{H_2} P_{I_2} \qquad (6.45)$$

ở đây dấu ngoặc kí hiệu nồng độ C_i (mol/l), còn P_i kí hiệu áp suất riêng của chất i tính bằng atm.

Theo định luật khí lí tưởng, ta có :

$$P_i = C_i RT \qquad (6.46)$$

Vì vậy có thể viết :

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_P(RT)^2[HI]^2 - k'_P[RT]^2[I_2][H_2] \qquad (6.47)$$

So sánh (6.45) và (6.47) ta rút ra :

$$k_P = \frac{k_C}{(RT)^2} = \frac{1,99.10^{-6}(l/mol.s)}{0,082^2(321,4 + 273)^2(l.atm/mol)^2} = 0,84.10^{-9}(mol/l.atm^2.s)$$

$$k'_P = \frac{k'_C}{(RT)^2} = 6,40.10^{-8}(mol/l.atm^2.s)$$

Trong ví dụ này số mol không thay đổi trong phản ứng, do đó áp suất chung cũng không thay đổi.

Tuy nhiên, nếu có mol trong phản ứng thay đổi mà muốn giữ phản ứng ở áp suất không đổi thì thể tích phải thay đổi. Điều này phải tính đến khi xác định hằng số tốc độ. Xét ví dụ dưới đây.

Ví dụ 9 : (Thể tích thay đổi)

Cho phản ứng bậc một

$$A \longrightarrow \nu B$$

xảy ra trong pha khí và ở áp suất không đổi.

Hãy tìm biểu thức của hằng số tốc độ k, cho biết a là nồng độ đầu của A và x là số phân tử A phân hủy ở các thời điểm t.

Lời giải : Vì áp suất không đổi nên thể tích tăng khi số mol tăng. Thể tích đầu V_o ứng với a phân tử ; Thể tích V ở thời điểm t ứng với $(a - x) + \nu x$ phân tử. Từ đó suy ra

$$V = V_o[1 + (\nu - 1)x/a] \qquad (6.48)$$

Việc tăng thể tích từ V_o đến V làm cho nồng độ giảm $V/V_o = 1 + (\nu - 1)x/a$ lần. Vì vậy thay cho biểu thức thông thường của phản ứng bậc một ở điều kiện.

$$V = const$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

ta có biểu thức kể đến sự giảm nồng độ do tăng thể tích :

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{(a - x)}{1 + (\nu - 1)\frac{x}{a}} \qquad (6.49)$$

Tách biến số và lấy tích phân (6.49) ta được :

$$kt = \int \frac{\left[1 + (\nu - 1)\frac{x}{a}\right]}{(a - x)} dx$$

$$kt = \nu \ln\frac{a}{(a - x)} - (\nu - 1)\frac{x}{a} \qquad (6.50)$$

là biểu thức cần tìm. Nếu $\nu = 1$ (thể tích không đổi) ta nhận được biểu thức quen thuộc :

$$kt = \ln\frac{a}{(a - x)} \qquad (6.50')$$

6.2.4.3. Phản ứng trong dung dịch

Khi nghiên cứu phản ứng trong dung dịch, ngoài phương pháp phân tích hóa học để xác định nồng độ người ta còn sử dụng một số phương pháp vật lí khác : đo mật độ quang, đo độ dẫn điện, đo độ nở v.v.. Sau đây nêu một số ví dụ về phương pháp này.

Ví dụ 10. (Phương pháp độ dẫn)

Cho phản ứng giữa piriđin và phenaxyl bromua để tạo thành muối amoni bậc 4 trong dung dịch rượu metylic ở 35°C. Nồng độ đầu của hai chất bằng nhau và bằng 0,0385mol/l. Hãy xác định bậc và hằng số tốc độ, cho biết sự phụ thuộc của điện trở dung dịch vào thời gian (xem bảng 6.9).

Bảng 6.9 : ***Piriđin và phenaxyl bromua trong rượu metylic, (nồng độ đầu a = 0,0385mol/l, 35°C)***

t, phút	R, ôm	$R/R - R_\infty$	t, phút	R,ôm	$R/R - R_\infty$
7	45.000	1,019	110	5.100	1,186
28	11.620	1,074	127	4.560	1,213
53	9.200	1,096	153	3.958	1,253
68	7.490	1,120	203	3.220	1,330
84	6.310	1,145	368	2.182	1,580
99	5.537	1,170	∞	801	

Lời giải

Phản ứng

$$C_6H_5(CO)CH_2Br + C_5H_5N \longrightarrow C_6H_5(CO)CH_2\overset{+}{N}C_5H_5 + Br^-$$

là bậc hai với nồng độ đầu mỗi chất bằng a, do đó theo hệ thức (3.17) ta có :

$$\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} = kt \quad \text{hoặc} \quad \frac{1}{a}\frac{a}{a - x} - \frac{1}{a} = kt \qquad (6.51)$$

Phản ứng tạo thành các ion làm cho độ dẫn điện λ tăng và điện trở R giảm. Vì $R = 1/\lambda$, do đó theo (6.36) ta có :

$$\frac{a}{a-x} = \frac{\lambda_\infty - \lambda_o}{\lambda_\infty - \lambda} = \frac{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_o}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R}} = \frac{R_o - R_\infty}{R_o} \cdot \frac{R}{R - R_\infty} \qquad (6.52)$$

Từ (6.51) và (6.52) ta có :

$$kt = \frac{1}{a} \frac{R_o - R_\infty}{R_o} \frac{R}{R - R_\infty} - \frac{1}{a}$$

hoặc

$$\frac{R}{R - R_\infty} = \frac{kaR_o}{R_o - R_\infty} t + \frac{R_o}{R_o - R_\infty} \qquad (6.53)$$

Theo bảng (6.9) $R_o \gg R_\infty$, do đó $\frac{R_o}{R_o - R_\infty} \approx 1$, hệ thức (6.53) trở thành :

$$\frac{R}{R - R_\infty} = kat + 1$$

Đồ thị $R/R - R_\infty$ phụ thuộc t được trình bày trên hình (6.10). Việc đường biểu diễn là đường thẳng chứng minh phản ứng là bậc 2. Độ dốc của đường biểu diễn

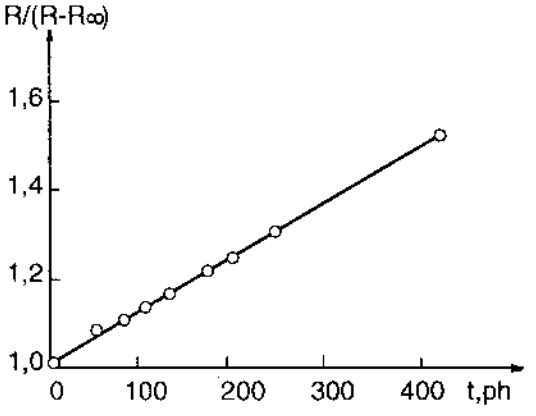
$$tg\alpha = ka = 1{,}55.10^{-3}, \text{ vậy}$$

$$k = \frac{tg\alpha}{a} = \frac{1{,}55.10^{-3}}{38{,}5.10^{-3}} = 0{,}041 mol^{-1}.ph^{-1}$$

Qua ví dụ này ta thấy để tính k không cần biết chính xác giá trị R_o.

Ví dụ 11 : (Phương pháp hấp thụ quang)

Cho phản ứng giữa diclorua stiren và rượu etylic để hình thành 1-clo-3-etoxy-3-phenyl-1-propilen. Vì diclorua stiren hấp thụ mạnh vùng bước sóng 2600 Å, nên người ta đo mật độ quang D ở bước sóng này để theo dõi phản ứng. Dựa vào sự phụ thuộc D = D(t) (xem bảng 6.10) hãy xác định bậc và hằng số tốc độ.



Hình 6.10.
Xác định hằng số k theo công thức 6.54

Bảng 6.10. ***Diclorua stiren trong rượu etylic ($[RCl_2] = 2{,}11.10^{-5}$ mol/l, 22,6°C)***

t,phút	Mật độ quang D ở 2600Å	$k.10^3$, ph^{-1}	t,phút	Mật độ quang D ở 2600Å	$k.10^3$, ph^{-1}
0	0,406		127	0,184	6,0
10	0,382	6,0	178	0,143	5,8
31	0,338	5,8	1200	0,010	
74	0,255	6,3			
				Trung bình	6,0

Lời giải : Phản ứng

$$C_6H_5CH = CH - CHCl_2 + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5 - \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH = CHCl + HCl$$

Phản ứng xảy ra trong môi trường etanol nên có thể giả thiết bậc bằng 1.

Theo công thức $D = \varepsilon lC$

trong đó ε = hệ số hấp thụ phân tử, l - bề dày lớp dung dịch hấp thụ, C - nồng độ (mol/l), thì mật độ quang D tỉ lệ thuận với nồng độ của diclorua stiren. Vì vậy áp dụng công thức (6.36) vào phản ứng bậc 1 ta có :

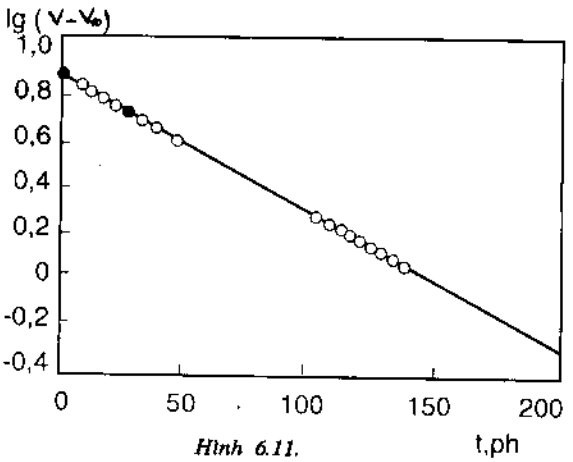
$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a - x} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{D_\infty - D_o}{D_\infty - D} \approx \frac{2,303}{t} \lg \frac{D_o}{D} \qquad (6.55)$$

vì D_∞ rất nhỏ. Giá trị k tính theo công thức (6.55) là khá ổn định, chứng tỏ giả thiết bậc 1 là đúng, $k = 6.10^{-3} ph^{-1}$ (xem bảng 6.10)

Ví dụ 12 : (Phương pháp đo độ nở). Cho phản ứng hiđrat hóa isobutilen thành rượu isobutylic được xúc tác bởi ion H^+. Phản ứng kèm theo sự co thể tích của dung dịch, tuy nhỏ nhưng đủ để phát hiện bằng phương pháp đilatomét, bằng cách đọc vạch mức của dung dịch trong ống mao quản thông với bình phản ứng. Nhiệt độ T = 25°C giữ chính xác đến phần nghìn độ, kết quả ghi ở bảng 6.11, trên cơ sở đó hãy xác định bậc và hằng số tốc độ phản ứng.

Lời giải : Phản ứng : $(CH_3)_2CCH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3COH$

Giả thiết phản ứng là bậc 1. Ta áp dụng công thức có dạng tương tự (6.55) và vẽ đồ thị $\lg(V - V_\infty)$ phụ thuộc t (hình 6.11). Ở đây thể tích V tính theo vạch mức với đơn vị tùy ý. Đồ thị là đường thẳng chứng tỏ phản ứng là bậc 1, và hằng số tốc độ tính bằng độ dốc nhân với 2,303 có giá trị $k = 1,322.10^{-2} ph^{-1}$. Cần lưu ý rằng bậc một thu được ở đây là bậc một biểu kiến, vì rằng trong phản ứng còn có nước và proton tham gia. Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ proton (chất xúc tác). Nếu chia hằng số k ở trên cho nồng độ (H^+) ta sẽ nhận được hằng số tốc độ của phản ứng bậc hai không còn phụ thuộc vào nồng độ proton (trong điều kiện bảo toàn lực ion của dung dịch).



Hình 6.11.
Phản ứng hiđrat hóa isobutilen có bậc một biểu kiến

Bảng 6.11. ***Hiđrat hóa isobutilen trong dung dịch axit pecloric***

(25°C ; $[HClO_4]$ = 0,3979 mol/l ; [isobutilen] = 0,00483mol/l)

t, phút	V, Vạch mức ở thời điểm		t, phút	V, Vạch mức ở thời điểm	
	t	t + 120ph		t	t + 120ph
0	18,84	13,50	25	16,86	13,12
5	18,34	13,42	30	16,56	13,05
10	17,91	13,35	35	16,27	13,00
15	17,53	13,27	40	16,00	12,94
20	17,19	13,19	∞		12,16

6.2.5. Một số phương pháp đặc biệt để xử lí các đường cong động học

Nếu thí nghiệm không cho phép xác định được nồng độ đầu và cuối hoặc một đại lượng vật lí tương đương, thì ta không thể dùng các phương pháp đã nêu trên để xác định hằng số tốc độ. Trong trường hợp này người ta phải sử dụng những phương pháp đặc biệt để xử lí các đường cong động học

6.2.5.1. Phương pháp Guggenheim (áp dụng cho phản ứng bậc 1)

Nếu có một phản ứng bậc 1 mà ta biết nồng độ x (hoặc một đại lượng vật lí tương đương) ở thời điểm t, nhưng không biết nồng độ đầu a cũng như không biết nồng độ x_∞ ở $t = \infty$, thì hằng số tốc độ có thể xác định như sau.

Chọn các thời điểm t_1, t_2, t_3, v.v.. và $t_1 + \Delta$, $t_2 + \Delta$, $t_3 + \Delta$ v.v.., trong đó Δ = const.

Nếu λ_1, λ_2, λ_3... và λ'_1, λ'_2, λ'_3... là các giá trị của đại lượng vật lí đo được ở các thời điểm tương ứng trên, thì đối với phản ứng bậc 1 ta có các phương trình :

$$(\lambda_1 - \lambda_\infty) = (\lambda_o - \lambda_\infty)e^{-kt_1} \qquad (6.56)$$

$$(\lambda'_1 - \lambda_\infty) = (\lambda_o - \lambda_\infty)\, e^{k(t_1 + \Delta)} \qquad (6.57)$$

Các phương trình tương tự có thể viết cho các thời điểm

t_2 và $t_2 + \Delta$, t_3 và $t_3 + \Delta$ v.v..

Trừ 2 phương trình (6.56) và (6.57) cho nhau ta có :

$$(\lambda_1 - \lambda'_1) = (\lambda_o - \lambda_\infty)e^{-kt_1}(1 - e^{-k\Delta}) \qquad (6.58)$$

Suy ra :

$$kt_1 + \ln(\lambda_1 - \lambda'_1) = \ln[(\lambda_o - \lambda_\infty)(1 - e^{-k\Delta})] = \text{const} \qquad (6.59)$$

Phương trình tổng quát sẽ nhận được nếu ta bỏ chỉ số 1 ở các đại lượng t và λ trong phương trình (6.59), như vậy ta sẽ có :

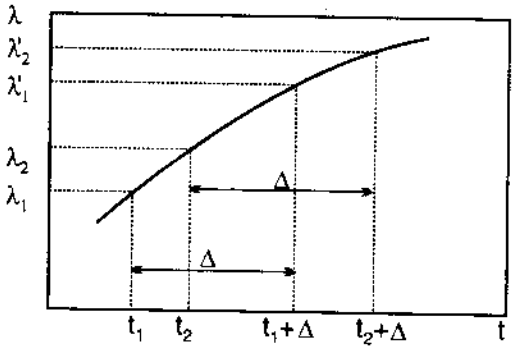
$$\ln(\lambda - \lambda') = \text{const} - kt \qquad (6.60)$$

trong đó λ và λ' là giá trị của đại lượng vật lí ở thời điểm t và $t + \Delta$, với Δ là khoảng thời gian chọn tùy ý nhưng không đổi. Tất nhiên nên chọn Δ bằng 2 - 3 lần thời gian bán hủy ($t_{1/2}$) của phản ứng. Như vậy trên đồ thị lg ($\lambda - \lambda'$) phụ thuộc t đường biểu diễn có độ dốc $tg\alpha = k/2{,}303$.

Để minh họa có thể lấy ví dụ 12 (hình 6.11) đã nêu ở trên. Nếu trong ví dụ này giá trị V_∞ không xác định được, thì thay cho đồ thị $\lg(V - V_\infty) - t$ có thể dùng đồ

thị $\lg(V_t - V_{t+120}) - t$ ứng với phương trình (6.60) để xác định k. Giá trị k xác định được ở đây trùng với giá trị nhận được theo đồ thị 6.11.

Trong thực tế khi sử dụng phương pháp này người ta chia đường cong động học $\lambda = \lambda(t)$ thành 2 nửa có số điểm thực nghiệm bằng nhau. Nửa trái gồm nhóm điểm thực nghiệm $\lambda_i = \lambda_i(t_i)$ còn nửa phải gồm nhóm điểm thực nghiệm $(\lambda'_1 = \lambda'_i(t_i + \Delta)$. Như vậy không có điểm thực nghiệm nào được sử dụng 2 lần trong tính toán (xem hình 6.12).



Hình 6.12.
Minh họa phương pháp Guggenheim

6.2.5.2. Phương pháp Mangelsdorph (áp dụng cho phản ứng bậc 1)

Chia hai phương trình (6.56) và (6.57) cho nhau ta có :

$$\lambda'_1 - \lambda_\infty = (\lambda_1 - \lambda_\infty)e^{-k\Delta} \qquad (6.61)$$

hay
$$\lambda'_1 = \lambda_1 e^{-k\Delta} + B \qquad (6.62)$$

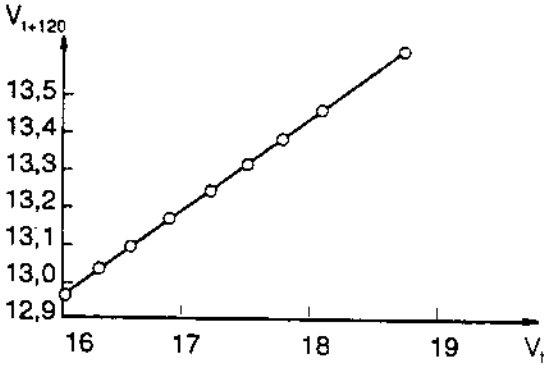
với
$$B = \lambda_\infty(1 - e^{-k\Delta}) \qquad (6.63)$$

Phương trình tổng quát sẽ nhận được nếu bỏ chỉ số 1 ở λ và ta có :

$$\lambda'_{t+\Delta} = \lambda_t e^{-k\Delta} + B \qquad (6.64)$$

Như vậy, nếu xây dựng đồ thị λ' phụ thuộc λ thì đường biểu diễn là một đường thẳng có độ dốc $tg\alpha = e^{-k\Delta}$, từ đó suy ra :

$$k = \frac{-2{,}303\lg(tg\alpha)}{\Delta} \qquad (6.65)$$



Hình 6.13.
Phản ứng hiđrat hóa butilen xác định k theo công thức (6.64) và (6.65) (số liệu ở bảng 6.11)

Đường biểu diễn cắt trục tung tại B. Để minh họa ta có thể sử dụng ví dụ 12 đã nêu trên. Theo phương pháp này, để xác định k ta xây dựng đồ thị V_{t+120} phụ thuộc V_t (số liệu ở bảng 6.11). Từ đồ thị trên hình (6.13), theo công thức (6.65) ta xác định được $k = 1{,}28.10^{-2}ph^{-1}$ gần với giá trị nhận được theo các phương pháp trên.

Việc chọn Δ trong phương pháp Mangelsdorph cũng giống như trong phương pháp Guggenheim. Cả hai phương pháp này sẽ cho kết quả tốt nếu có được đường cong động học trong khoảng thời gian gấp 3 - 4 lần thời gian bán hủy.

6.2.5.3. Phương pháp Roseveare. (Áp dụng cho phản ứng bậc 2)

Phương pháp này áp dụng cho các phương trình động học

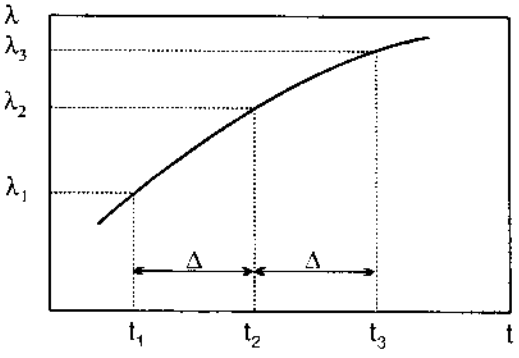
$$W = k[A]^2$$

hoặc
$$W = k[A][B]$$

Trong trường hợp này, theo Roseveare,

$$k = \frac{[(\lambda_2 - \lambda_1) - (\lambda_3 - \lambda_2)]^2}{2\Delta(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_2)} \qquad (6.66)$$

trong đó $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ là các giá trị của đại lượng vật lí tỉ lệ với nồng độ ở các thời điểm t_1, t_2, t_3 cách nhau một khoảng cố định $\Delta = t_2 - t_1 = t_3 - t_2$. (hình 6.14).



Hình 6.14.
Minh họa phương pháp Ro seveare (phương trình 6.66)

Cần lưu ý rằng khác với phản ứng bậc 1, đối với phản ứng bậc 2 để tính hằng số tốc độ cần biết mối liên hệ giữa đại lượng vật lí λ và giá trị tuyệt đối của nồng độ, vì thứ nguyên của k phụ thuộc thứ nguyên của nồng độ. Nếu không thì k sẽ nhận thứ nguyên $[\lambda]^{-1} . [t]^{-1}$.

6.2.5.4. Cách tính độ chính xác của hằng số tốc độ phản ứng

Sai số tương đối của đại lượng cần đo Ω phụ thuộc vào các biến số độc lập α_i được cho bởi biểu thức :

$$\left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)^2 = \sum_{i=1}^{m} \left[\frac{\partial \ln\Omega}{\partial \ln\alpha_i}\right]^2 \left(\frac{\Delta\alpha_i}{\alpha_i}\right)^2 \qquad (6.67)$$

Giả thiết cần xác định độ chính xác của hằng số tốc độ phản ứng bậc hai :

Ta có : $W = k\,[A][B]$

$$k = \frac{W}{[A][B]}$$

ở đây k đóng vai trò Ω, còn W, [A], [B] là các biến số độc lập α_i. Áp dụng (6.67) ta có

$$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2 = \left[\frac{\partial \ln k}{\partial \ln W}\right]^2 \left(\frac{\Delta W}{W}\right)^2 + \left[\frac{\partial \ln k}{\partial \ln[A]}\right]^2 \left[\frac{\Delta[A]}{[A]}\right]^2 + \left[\frac{\partial \ln k}{\partial \ln[B]}\right]^2 \left[\frac{\Delta[B]}{[B]}\right]^2$$

hoặc :

$$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2 = \left(\frac{\Delta W}{W}\right)^2 + \left(\frac{\Delta[A]}{[A]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta[B]}{[B]}\right)^2 \qquad (6.68)$$

kết quả này cho thấy bình phương sai số tương đối của đại lượng cần đo bằng tổng bình phương sai số tương đối của các biến độc lập.

Nếu độ chính xác của tốc độ W là 8%, của mỗi nồng độ là 4% thì sai số của k sẽ là :

$$\left(\frac{\Delta k^2}{k}\right) = 0{,}08^2 + 0{,}04^2 + 0{,}04^2 = 0{,}0096$$

$$\frac{\Delta k}{k} = 0{,}098 \text{ hoặc } 9{,}8\%.$$

Khác với nồng độ, tốc độ không phải là đại lượng đo trực tiếp, mà được tính qua sự biến thiên của nồng độ và thời gian. Độ chính xác 8% cho ở đây cũng là kết quả tính toán thu được giống như đã làm đối với k.

6.3. Các phương pháp xác định năng lượng hoạt hóa và thừa số trước hàm mũ

Theo định luật Arrhenius :

$$k = k_o e^{-E/RT} \qquad (6.69)$$

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E}{RT} \tag{6.70}$$

$$\frac{d(\ln k)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{R} \tag{6.71}$$

Như vậy dựa vào sự phụ thuộc của lnk vào 1/T ta tính được E. Mặt khác từ biểu thức của tốc độ phản ứng

$W = kC^n$ ta có

$$\ln W = \ln k + n \ln C$$

$$\frac{d\ln W}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{d\ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{R} \text{ (vì C không phụ thuộc T)} \tag{6.72}$$

có nghĩa là có thể sử dụng sự phụ thuộc của lgW vào 1/T để xác định E.

6.3.1. Phương pháp tính theo 2 nhiệt độ

Nếu biết các giá trị của W hoặc k ở 2 nhiệt độ T_1 và T_2 thì E được tính như sau :

Từ (6.70) ta có :

$$\ln k_1 = \ln k_o - \frac{E}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln k_o - \frac{E}{RT_2}$$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \; ; \; T_1 < T_2$$

$$E = R\left(\ln\frac{k_2}{k_1}\right)\frac{T_2T_1}{T_2 - T_1} = 4{,}575\left(\lg\frac{k_2}{k_1}\right)\frac{T_2T_1}{T_2 - T_1} \tag{6.73}$$

Ví dụ 13 : Cho biết hằng số tốc độ phản ứng ở 2 nhiệt độ như sau :

t^oC	T,K	$\frac{1}{T}10^3$	k,s^{-1}	lgk
25	298	3,35	$3{,}19.10^{-4}$	-3,497
35	308	3,24	$9{,}86.10^{-4}$	-3,007

Hãy tính năng lượng hoạt hóa E và hằng số trước hàm mũ k_o.

Lời giải : Theo (6.73) ta có :

$$E = 4{,}575(3{,}497 - 3{,}007)\frac{298.308}{10} = 20575 \text{ cal/mol}$$

$$\lg k_o = \lg k + \frac{E}{4{,}575T} = -3{,}497 + \frac{20575}{4{,}575.298} = 11{,}595$$

$$k_o = 3{,}93.10^{11}.s^{-1}.$$

Ví dụ 14 : Tốc độ của một phản ứng ở 30°C gấp đôi so với ở 20°C. Hãy tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng đó.

Lời giải : Từ (6.72) có thể viết :

$$\frac{\Delta \lg W}{\Delta \frac{1}{T}} = -\frac{E}{4,575}$$

$$\lg \frac{W_2}{W_1} = \frac{E}{4,575}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\lg 2 = \frac{E}{4,575}\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{303}\right) = \frac{E}{4,575} 0,12.10^{-3}$$

$$E = \frac{0,301.4,575.10^{-3}}{0,12} = 11,5 \text{ kcal/mol} .$$

6.3.2. Phương pháp đồ thị

Nếu biết các giá trị của W hoặc k ở nhiều nhiệt độ khác nhau thì E được tính theo phương pháp đồ thị. Dựng đồ thị lgK hoặc lgW phụ thuộc 1/T, theo phương trình (6.72) độ dốc của đường biểu diễn sẽ là $tg\alpha = \frac{E}{4,575}$.

Ví dụ 15 : Từ các giá trị k ở 4 nhiệt độ sau đây hãy xác định năng lượng hoạt hóa E và thừa số trước hàm mũ k_o.

t^oC :	0	25	35	45
T, K :	273	298	308	318
$\frac{1}{T} 10^3$:	3,66	3,35	3,24	3,14
k, s^{-1} :	$1,06.10^{-5}$	$3,19.10^{-4}$	$9,86.10^{-4}$	$2,92.10^{-3}$
lgk :	-4,975	-3,497	-3,007	-2,535

Lời giải :

Dựng đồ thị lgk phụ thuộc 1/T (hình 6.15)

$$\frac{\Delta \lg k}{\Delta \frac{1}{T}} = -\frac{E}{4,575} = -tg\alpha$$

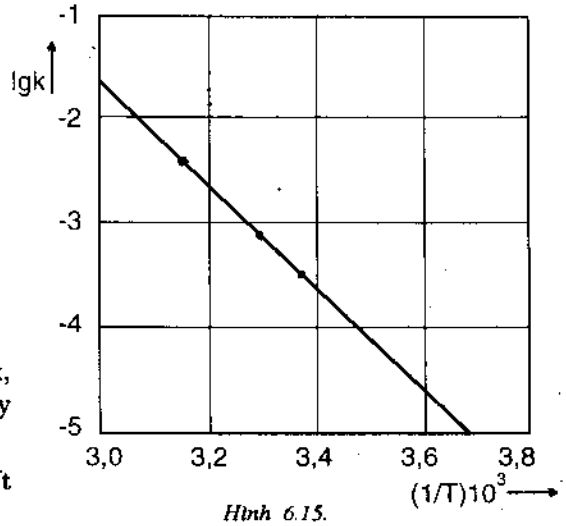
$$tg\alpha = \frac{-1,825 - (-5)}{(3,66 - 3)10^{-3}} = \frac{3,175}{0,66} 10^3 = \frac{E}{4,575}$$

$$E = 22\ 000 \text{ cal/mol}$$

$$\lg k_o = \lg k + \frac{E}{4,575T}$$

$$= -3,497 + \frac{22000}{4,575.298} = 12,64$$

$$k_o = 4,36.10^{12} s^{-1}.$$



Hình 6.15.
Đồ thị lgk - 1/T
(đường thẳng Arrhenius, ví dụ 15)

6.3.3. Phương pháp bình phương tối thiểu

Gọi y là đại lượng đo được phụ thuộc biến x, đối với n phép đo ta nhận được n điểm sau đây (x_1, y_1), (x_2, y_2),... (x_i, y_i)..., (x_n, y_n).

Trong trường hợp đơn giản nhất, nếu giả thiết hàm y = f(x) là tuyến tính ta có

$$y = a_o + a_1 x \qquad (6.74)$$

Gọi e_i là sai số của phép đo, ta có

$$y_i - (a_o + a_1 x_i) = e_i.$$

Gọi S là tổng số các sai số bình phương ta có

$$S = \sum_{i=1}^{n} e_i^2 = \sum_{i=1}^{n} (y_i - a_o - a_1 x_i)^2$$

Các hệ số a_o và a_1 sẽ là thích hợp nhất nếu thỏa mãn điều kiện

$$\frac{\partial S}{\partial a_o} = \sum_{i=1}^{n} -2(y_i - a_o - a_1 x_i) = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = \sum_{i=1}^{n} -2x_i(y_i - a_o - a_1 x_i) = 0$$

Hai phương trình cuối này có thể viết dưới dạng

$$na_o + \sum_{i=1}^{n} x_i a_1 = \sum_{i=1}^{n} y_i$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i a_o + \sum_{i=1}^{n} x_i^2 a_1 = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i$$

Giải ra ta được

$$a_1 = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2} \qquad (6.75)$$

$$a_o = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i}{n} - a_1 \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad (6.76)$$

Ví dụ 16 : Theo số liệu của ví dụ 15 hãy xác định E và k_o theo phương pháp bình phương tối thiểu.

Lời giải : Viết (6.69) ở dạng loga thập phân :

$$\lg k = \lg k_o - \frac{E}{4{,}575} \cdot \frac{1}{T} \qquad (6.77)$$

Đây là một hàm tuyến tính có dạng (6.74), vì vậy nếu đặt $y = \lg k$ và $x = 1/T$ ta sẽ có $a_o = \lg k_o$ và $a_1 = -\frac{E}{4{,}575}$

Theo số liệu của ví dụ 15 ta có :

$x = \frac{1}{T}$: $3{,}66.10^{-3}$ $3{,}35.10^{-3}$ $3{,}24.10^{-3}$ $3{,}14.10^{-3}$

$y = \lg k$: $-4{,}975$ $-3{,}497$ $-3{,}007$ $-2{,}535$

Tính toán : n = 4 (số điểm thực nghiệm) ;

$\sum x = 13{,}39.10^{-3}$; $\sum y = -14{,}014$;

$$\sum x^2 = 44{,}975.10^{-6} ; \qquad \sum xy = -47{,}6259.10^{-3}$$

$$a_1 = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{nx^2 - \left(\sum x\right)^2} = \frac{4(-47{,}625910^{-3}) + (13{,}39.10^{-3})(14{,}014)}{4(44{,}975.10^{-6} - 13{,}39.10^{-3})^2} = -4{,}698.10^3$$

$$a_o = \frac{\sum y}{n} - a_1\frac{\sum x}{n} = -\frac{14{,}014}{4} + 4{,}698.10^3.\frac{13{,}39.10^{-3}}{4} = 12{,}223$$

Như vậy phương trình (6.74) có dạng :

$$y = 12{,}223 - 4{,}698.10^3 x$$

hoặc

$$\lg k = \lg k_o - 4{,}698.10^3 \frac{1}{T}$$

$$\lg k_o = 12{,}223 ; \qquad k_o = 1{,}67.10^{12} s^{-1}$$

$$\frac{E}{4{,}575} = -a_1 = 4{,}698.10^3 ; \quad E = 21469 \text{ cal /mol.}$$

6.3.4. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng trong pha khí

Đối với các phản ứng trong pha khí, hằng số k, về nguyên tắc, phụ thuộc vào việc tốc độ phản ứng được biểu diễn qua nồng độ C_i hay áp suất riêng p_i của các chất phản ứng.

Phản ứng bậc một : Tốc độ phản ứng bậc 1 trong đơn vị mol/l.s chẳng hạn, có thể biểu diễn qua nồng độ C_i hoặc áp suất riêng p_i của cấu tử i như sau :

$$W = k_c C_i = k_p p_i \qquad (6.78)$$

Theo định luật khí lí tưởng $p_i = C_i RT$ (6.79)

Ta có : $W = k_c C_i = k_p C_i RT$

Suy ra : $k_c = k_p RT$ (6.80)

$$\ln k_c = \ln k_p + \ln T + \ln R$$

$$\frac{d(\ln k_c)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{d(\ln k_p)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} + \frac{d(\ln T)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Hoặc theo (6.69) có thể viết : $-\frac{E_c}{R} = -\frac{E_p}{R} - T$

Suy ra $E_c = E_p + RT$ (6.81)

Phản ứng bậc hai : Bằng cách lí luận tương tự ta đi đến kết luận đối với phản ứng bậc hai thì :

$$k_c = k_p (RT)^2 \qquad (6.82)$$

và $E_c = E_p + 2RT$ (6.83)

Trong thực tế RT ≪ E. Chẳng hạn cho T = 350K thì RT = 2.350 = 700 cal/mol. Giá trị này là khá nhỏ so với E, do đó nếu không đòi hỏi độ chính xác cao thì sự khác biệt giữa E_c và E_p có thể bỏ qua.

6.4. Một số phương pháp xác định cơ chế phản ứng

Việc tìm hiểu cơ chế phản ứng rất đa dạng, sau đây chỉ giới thiệu một số phương pháp thông thường.

Cơ chế phản ứng là tập hợp các giai đoạn cơ bản của phản ứng phức tạp. Việc tìm hiểu cơ chế thường bắt đầu bằng việc đưa ra một sơ đồ giả thiết các giai đoạn, trên cơ sở đó thiết lập phương trình tốc độ phản ứng và sau đó kiểm tra bằng thực nghiệm.

Đặc điểm của phản ứng phức tạp là sự có mặt của các hợp chất trung gian. Trong phương trình động học nồng độ hợp chất trung gian phải được biểu diễn qua nồng độ các hợp chất bền tham gia phản ứng. Công việc này thường được đơn giản hóa bằng cách dựa vào giả thiết cân bằng nếu giai đoạn tương ứng là nhanh (xem ví dụ phản ứng $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ đã xét ở §2) hoặc áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định (xem hệ thức 4.71 ở §4) nếu hợp chất trung gian rất hoạt động. Việc xác định các hợp chất trung gian về định tính cũng như định lượng được thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau.

Nếu hợp chất trung gian bền thì có thể tách nó ra khỏi phản ứng bằng *phương pháp tôi* (hạ nhiệt độ đột ngột) để nghiên cứu. Ví dụ phản ứng oxi hóa hiđro xảy ra trong hỗn hợp nổ. Khi hạ thấp nhiệt độ (quá trình tôi) bên cạnh hơi nước người ta khám phá thấy H_2O_2 là hợp chất trung gian.

Các *phương pháp quang phổ* cũng được áp dụng ở đây. Ví dụ bằng phương pháp quang phổ electron người ta tìm ra NO_3 là hợp chất trung gian trong phản ứng $N_2O_5 + O_3$.

Bằng phương pháp hấp thụ hồng ngoại người ta đi đến kết luận trong phản ứng giữa HF và ClF_3 có cân bằng $HF + ClF_3 \rightleftharpoons HF.\ ClF_3$.

Ngoài ra cần nhắc đến *phương pháp cực phổ* có thể dùng để phân tích hỗn hợp các chất hòa tan trong nước hoặc dung môi khác, *phương pháp sắc kí* có thể dùng để phân tích hỗn hợp khí.

Nếu hợp chất trung gian không bền, ví dụ gốc tự do thì trừ phương pháp quang phổ, các phương pháp kể trên không dùng được vì thời gian sống của các hợp chất này quá ngắn. Ta giới thiệu vài phương pháp thường dùng trong trường hợp này (chủ yếu để xác định gốc tự do).

Trong các *phương pháp quang phổ* có thể dùng quang phổ *phát xạ* cũng như *hấp thụ*. Ví dụ bằng phương pháp phân tích phổ phát xạ của ngọn lửa người ta khám phá ra các gốc tự do CH, NH, OH, NO, PO, SO, BrO, CN, CS, CBr, C_2, S_2, HCO, NH_2, HO_2,CH_3. Qua phân tích phổ hấp thụ người ta thấy trong ngọn lửa, trong các phản ứng nhiệt phân hay quang phân, trong sự phóng điện có mặt các gốc tự do BH, CH, NH, OH, PH_3, SH, CH_3, NH_3, CH_3O, C_2H_5O, C_5H_5, v.v...

Phổ phát xạ chỉ có thể dùng vào mục đích định tính chứ không định lượng vì cường độ vạch chỉ tỉ lệ với nồng độ vật chất ở trạng thái kích thích, trong khi đó phổ hấp thụ có thể dùng vào mục đích định tính cũng như định lượng.

Các *phương pháp cộng hưởng từ* cũng có thể kể ra ở đây : nguyên tử và gốc tự do có electron không ghép đôi nên có tính thuận từ, khi đặt vào từ trường đồng nhất chúng sẽ hấp thụ các vi sóng có tần số thích hợp. Bằng phương pháp này (cộng hưởng từ electron, cộng hưởng từ hạt nhân) có thể khám phá được các chất thuận từ với nồng độ 10^{-6} M trong mẫu 0,1 ml. Trong các phương pháp hóa học ta kể 3 phương pháp.

Phương pháp chuyển hóa ortho-para hiđro

Ở nhiệt độ phòng, hỗn hợp cân bằng hiđro bình thường bao gồm 75% ortho - H_2 (hai hạt nhân có spin cùng chiều) và 25% para-H_2 (hai hạt nhân có spin ngược chiều). Ở nhiệt độ thấp (< 90K) ta có hỗn hợp cân bằng chứa tới 100% parahiđro. Ở nhiệt độ cao hơn para-H_2 không bền và chuyển về dạng ortho. Phản ứng chuyển hóa này xảy ra dưới tác dụng xúc tác của nguyên tử H hoặc gốc tự do R',

$$H + p\text{-}H_2 \rightleftharpoons H + o - H_2 \qquad (6.81)$$

tốc độ phản ứng càng nhanh khi nồng độ của H hoặc $R^{\cdot}$ càng lớn, do đó dựa vào tốc độ phản ứng (6.81) có thể suy ra nồng độ chất thuận từ H hoặc $R^{\cdot}$. Hạn chế của phương pháp này là nó không cho phép phân biệt các gốc tự do R khác nhau.

Phương pháp toluen

Nguyên tử H của nhóm metyl trong phân tử toluen $C_6H_5CH_3$ rất linh động, do đó khi có mặt gốc tự do $R^{\cdot}$ dễ dàng xảy ra phản ứng.

$$R^{\cdot} + C_6H_5CH_3 \longrightarrow RH + C_6H_5\dot{C}H_2$$

dẫn đến sự hình thành đibenzyl $(C_6H_5CH_2)_2$ do sự kết hợp 2 gốc $C_6H_5\dot{C}H_2$. Như vậy sự có mặt của gốc tự do $R^{\cdot}$ có thể chứng minh được nhờ sự tạo thành đibenzyl khi thêm toluen vào hệ nghiên cứu.

Phương pháp tráng gương

Gốc tự do, ví dụ gốc metyl $\dot{C}H_3$, gốc etyl $\dot{C}_2H_5$ v.v.. dễ dàng tác dụng với các kim loại như Pb, Hg, As, Bi v.v.. để tạo thành sản phẩm dễ bay hơi như $Pb(CH_3)_4$, $Hg(CH_3)_2$, v.v...

Dựa vào tính chất này, khi cho một dòng khí có chứa gốc tự do $R^{\cdot}$ đi qua một ống thạch anh mà bề mặt trong được tráng bằng một lớp màng kim loại theo phương pháp thăng hoa (bề mặt thu được bóng như gương) thì gốc tự do sẽ tác dụng với màng kim loại cho sản phẩm có thể ngưng tụ trong bình ngưng. Theo dõi sự biến dần màng kim loại và phân tích sản phẩm ngưng tụ ta có thể xác định được gốc tự do $R^{\cdot}$.

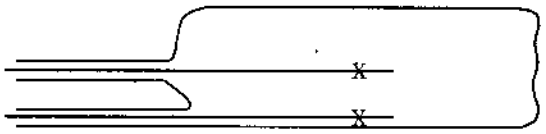
Ngoài ra *phương pháp khối phổ* thường dùng để xác định các hợp chất bền, cũng có thể dùng để xác định gốc tự do, nếu năng lượng electron cần thiết để ion hóa gốc tự do bé hơn năng lượng electron cần thiết để ion hóa phân tử ban đầu. Việc dùng khối phổ kí ở đây có hạn chế là gốc tự do có thể hình thành trong các quá trình thứ cấp xảy ra trong buồng ion hóa.

Sau đây ta giới thiệu thêm 2 phương pháp được dùng phổ biến trong việc xác định cơ chế phản ứng nói chung. Đó là phương pháp nhiệt lượng kế riêng biệt và phương pháp đồng vị.

Phương pháp nhiệt lượng kế riêng biệt

Phản ứng hóa học có thể xảy ra trong thể tích bình phản ứng (đồng thể), trên thành bình phản ứng (dị thể) hoặc vừa trong thể tích vừa trên thành bình (đồng dị thể)

Việc phân biệt phản ứng là đồng thể, dị thể hay đồng dị thể có thể thực hiện được theo phương pháp sau. Trên hình 6.16 vẽ bình phản ứng hình trụ bán kính R, trong đó đặt 2 cặp nhiệt điện, một ở trung tâm và một ở sát thành bình. Cặp nhiệt điện được đặt trong ống mao quản bán kính r làm bằng vật liệu giống như bình phản ứng.



Hình 6.16.
Sơ đồ bình phản ứng x – điểm nối cặp nhiệt điện

Nếu phản ứng là thuần túy đồng thể thì nhiệt độ sẽ cao nhất ở trung tâm và thấp nhất ở thành bình và giả thiết độ chênh lệch nhiệt độ đo được bằng hai cặp nhiệt điện là ΔT_1. Mặt khác ΔT_1 có thể tính từ phương trình truyền nhiệt và đối với bình phản ứng hình trụ ΔT_1 có giá trị :

$$\Delta T_1 = \frac{q_1}{4\pi\lambda} \qquad (6.82)$$

Trong đó λ - hệ số dẫn nhiệt của khí, q_1 lượng nhiệt tỏa ra trong đơn vị thời gian và trên đơn vị chiều dài của bình phản ứng.

Nếu phản ứng là thuần túy dị thể, nghĩa là xảy ra trên thành bình và thành mao quản và giả thiết độ chênh lệch nhiệt độ là ΔT_2 chẳng hạn, thì cũng như trên ΔT_2 tính được theo phương trình.

$$\Delta T_2 = \frac{q_2}{4\pi\lambda} \cdot \frac{2r}{R+r} \ln \frac{R}{r} \qquad (8.83)$$

trong đó r - bán kính ống mao quản trung tâm ; R - bán kính bình phản ứng, còn q_2 có ý nghĩa như q_1.

Nếu phản ứng vừa đồng thể vừa dị thể thì độ chênh lệch nhiệt độ ΔT sẽ là :

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 = \frac{q_1}{4\pi\lambda} + \frac{q_2}{4\pi\lambda} \cdot \frac{2r}{R+r} \ln \frac{R}{r} \qquad (6.84)$$

Như vậy bằng cách đo độ chênh lệch nhiệt độ giữa trung tâm và thành bình có thể phân biệt được phản ứng là đồng thể, dị thể hay đồng dị thể.

Thành bình có thể là trơ, hoặc là nơi hủy diệt của gốc tự do (trong phản ứng dây chuyền), hoặc có tác dụng xúc tác (xúc tác dị thể).

a) *Phương pháp đồng vị*

Tính chất của các đồng vị bền và phóng xạ có thể được sử dụng dưới nhiều hình thức khác nhau để phát hiện cơ chế phản ứng.

Ta lấy một số ví dụ :

Xác định tốc độ hình thành và phân hủy hợp chất trung gian.

Giả thiết có phản ứng oxi hóa hiđrocacbon

$$RH \xrightarrow[(1)]{} ROOH \xrightarrow[(2)]{} \text{sản phẩm}$$

trong đó ROOH là hợp chất trung gian. Nếu kí hiệu nồng độ [ROOH] = C ta có

$$\frac{dc}{dt} = W_1 - W_2 \qquad (6.85)$$

trong đó W_1 và W_2 - tốc độ hình thành và phân hủy hợp chất trung gian. Hiệu $W_1 - W_2$ có thể xác định dễ dàng từ đường cong động học C = C(t) , tuy nhiên để xác định W_1 và W_2 riêng biệt cần tiến hành các thí nghiệm phụ trợ. Một trong những phương pháp được dùng ở đây là *phương pháp động học đồng vị* xây dựng trên nguyên tắc sau đây :

Tại một thời điểm t nào đó ta đưa vào hệ một lượng rất ít hợp chất trung gian R^*OOH, trong đó nguyên tử cacbon được đánh dấu bằng đồng vị phóng xạ C^{14} ($R^*OOH \ll ROOH$).

Gọi tỉ số $\frac{R^*OOH}{ROOH} = \beta$ là độ phóng xạ riêng và nồng độ $[R^*OOH] = I$ là cường độ phóng xạ. Vì R^*OOH và ROOH thực tế phân hủy với hằng số tốc độ như nhau, cho nên tốc độ phân hủy R^*OOH (-dI/dt) bằng tốc độ phân hủy ROOH (W_2) nhân với β, nghĩa là

$$-\frac{dI}{dt} = W_2\beta \ ;$$

Vì I = $c\beta$ (c – nồng độ hợp chất trung gian).

cho nên $$\frac{dI}{dt} = \frac{dc}{dt}\beta + c\frac{d\beta}{dt} = -W_2\beta \qquad (6.86)$$

Kết hợp (6.85) và (6.86) sau vài biến đổi ta rút ra

$$W_1 = -\frac{c}{\beta}\cdot\frac{d\beta}{dt} \qquad (6.87)$$

Như vậy nếu xác định được nồng độ hợp chất trung gian c, độ phóng xạ riêng β và sự biến thiên của nó theo thời gian $d\beta/dt$ ta có thể tìm được W_1 ở bất kì thời điểm nào. Biết được hiệu $W_1 - W_2$ ta có thể tính W_2.

b) *Phương pháp trao đổi đồng vị*

Ví dụ cần xác định nồng độ nguyên tử H trong một hệ phản ứng. Nếu thêm vào hệ đơteri D_2 sẽ xảy ra phản ứng trao đổi đồng vị.

$$H + D_2 \rightarrow HD + D$$

Theo hiệu suất HD của phản ứng này có thể xác định nồng độ nguyên tử H.

Một ví dụ khác :

Phản ứng phân hủy axetanđehit có thể xảy ra trong một giai đoạn đơn phân tử :

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO \qquad (I)$$

hoặc qua nhiều giai đoạn với sự hình thành gốc tự do :

$$\left.\begin{aligned} CH_3CHO &\rightarrow \dot{C}H_3 + CHO \\ \dot{C}H_3 + CH_3CHO &\rightarrow CH_4 + CH_3\dot{C}O \\ CH_3\dot{C}O &\rightarrow \dot{C}H_3 + CO \end{aligned}\right\} \qquad (II)$$

Muốn biết phản ứng đi theo sơ đồ (I) hoặc (II) người ta thêm vào hệ phân tử đánh dấu CD_3CDO. Nếu phản ứng xảy ra theo sơ đồ (II) thì bên cạnh CH_4 và CD_4 còn nhận được CH_3D, CH_2D_2, CHD_3, còn nếu theo sơ đồ (I) thì chỉ nhận được CH_4 và CD_4. Bằng phương pháp này người ta đi đến kết luận phản ứng trên chủ yếu xảy ra theo sơ đồ (II).

c) *Hiệu ứng động học đồng vị* là sự khác nhau của tốc độ phản ứng gây ra do sự khác nhau về thành phần đồng vị trong chất phản ứng.

Lấy ví dụ phản ứng giữa hai đồng vị của hiđro H_2 và D_2 với nguyên tử Cl :

$$H_2 + Cl \rightarrow HCl + H \text{ và } D_2 + Cl \rightarrow DCl + D,$$

sự khác nhau của hằng số tốc độ k của 2 phản ứng có thể tính được dựa vào thuyết va chạm (xem chương II, hệ thức 10.5)

$$k_H : k_D = \sqrt{\frac{M_{D_2}(M_{H_2} + M_{Cl})}{M_{H_2}(M_{D_2} + M_{Cl})}} \approx \sqrt{\frac{M_{D_2}}{M_{H_2}}} = 1{,}41$$

(M là khối lượng phân tử), như vậy tốc độ phản ứng của H_2 nhanh hơn tốc độ phản ứng của D_2 1,41 lần. Dựa vào hiệu ứng này ta có thể phát hiện cơ chế phản ứng trong một số trường hợp.

Phương pháp đồng vị không chỉ giới hạn bởi các ví dụ ở trên, đây là một trong những phương pháp có hiệu lực nhất trong việc tìm hiểu cơ chế phản ứng.

Bài tập

1. Một phản ứng bậc hai có tốc độ $4,5.10^{-7}$mol/cm^3.s, nếu nồng độ hai chất phản ứng tương ứng bằng $1,5.10^{-2}$mol/l và $2,5.10^{-3}$mol/l. Hãy tính hằng số tốc độ với thứ nguyên cm^3/mol.s, l/mol.s và l/mol.ph.

2. Hãy xác định k, n, m trong phương trình tốc độ

$$W = k\,[A]^m\,[B]^n.$$

Cho biết sự phụ thuộc của tốc độ W vào nồng độ của A và B như sau :

[A], mol/l	[B], mol/l	W, mol/l.s
$2,3.10^{-4}$	$3,1.10^{-5}$	$5,2.10^{-4}$
$4,6.10^{-4}$	$6,2.10^{-5}$	$6,41.10^{-3}$
$9,2.10^{-4}$	$6,2.10^{-5}$	$1,664.10^{-2}$

3. Một phản ứng bậc một xảy ra được 30% trong 35 phút. Hãy tính hằng số tốc độ (s^{-1}). Hỏi sau 5 giờ còn lại bao nhiêu % chất phản ứng.

(ĐS : k = 0,01 ph^{-1} ; 5%)

4. Phản ứng phân hủy một chất khí có bậc 3/2. Nồng độ đầu của chất phản ứng là $5,2.10^{-4}$ mol/l. Nếu trong 50 phút phản ứng hết 55% thì hằng số tốc độ (thứ nguyên) bằng bao nhiêu.

5. Phản ứng phân hủy NH_3 trên bề mặt vonfram đốt nóng xảy ra theo phương trình.

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$$

Người ta đo sự tăng áp suất theo thời gian như sau :

Thời gian, s :	100	200	400	600	800	1000
ΔP, mmHg :	11,0	22,1	44	66,3	87,9	110

a) Hãy xác định bậc phản ứng.

b) Nếu áp suất P_o = 200 mmHg thì hằng số tốc độ (thứ nguyên) bằng bao nhiêu ?

6. Hơi đimetylete ở 504°C phân hủy theo phương trình :

$$CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

Sự phụ thuộc của áp suất chung vào thời gian ghi như sau :

Thời gian, s :	0	390	665	1195	2240	3155	∞
Áp suất, mmHg :	312	408	468	562	714	779	931

Hãy xác định bậc và hằng số tốc độ.

7. Ở 50°C phenyl diazo clorua nồng độ đầu 10g/l phân hủy theo phương trình :

$$C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5Cl + N_2$$

Lượng khí nitơ thoát ra theo thời gian đo được như sau :

Thời gian, ph :	6	9	12	14	18	22	24	30	∞
N_2, cm^3 :	19,3	26,0	32,6		41,3	45,0	46,5	50,4	58,3

Hãy xác định bậc phản ứng và hằng số tốc độ.

8. Đối với phản ứng phân hủy thori (Th_{90}^{231}), sau $81^h\ 45^{ph}$ thori chỉ còn lại 10% so với lượng ban đầu. Hãy xác định hằng số tốc độ và thời gian bán hủy.

9. Trong phản ứng phân hủy N_2O_5 thành N_2O_4 và O_2 , áp suất của N_2O_5 phụ thuộc thời gian như sau :

Thời gian, ph :	0	20	40	60
$P_{N_2O_5}$, atm :	0,564	0,480	0,409	0,348

Hãy xác định bậc và hằng số tốc độ.

10. Phản ứng làm mất màu của một chất màu dưới tác dụng tia tử ngoại được theo dõi bằng phương pháp trắc quang. Mật độ quang D phụ thuộc thời gian như sau :

Thời gian, ph :	0	2	4	7	11	15	20	∞
D(4440 Å) :	0,63	0,56	0,51	0,44	0,38	0,32	0,25	0

Hãy xác định bậc và hằng số tốc độ .

(ĐS : n = 1 ; k = $4{,}7.10^{-2}ph^{-1}$)

11. Trong môi trường axit, đường saccarozơ thủy phân theo phản ứng bậc 1 thành glucozơ và fructozơ theo phương trình :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Đường saccarozơ quay cực về phía phải, còn sản phẩm quay cực về phía trái. Người ta đo độ quay cực chung α phụ thuộc thời gian như sau.

Thời gian, ph :	0	176	∞
α^o	25,16	5,46	-8,38

a) Xác định hằng số tốc độ phản ứng.

b) Bao nhiêu % saccarozơ bị thủy phân sau 236 ph.

c) Tại thời điểm đó góc quay α bằng bao nhiêu ?

(ĐS : k = $5.10^{-3}ph^{-1}$; 69,5% ; $1{,}8^o$)

12. Trộn 2 chất A và B có cùng thể tích và nồng độ. Phản ứng xảy ra theo phương trình A + B → C. Sau 1 giờ A phản ứng hết 75%. Hỏi sau 2 giờ A còn lại bao nhiêu, nếu phản ứng là :

a) Bậc 1 theo A và bậc 0 theo B ;

b) Bậc 1 theo mỗi cấu tử .

c) Bậc không theo mỗi cấu tử.

(ĐS : 6,25% ; 4,3% ; 0%).

13. Một dung dịch chứa 3 chất A, B và C có nồng độ bằng nhau và bằng 1 mol/l. Sau 1000 giây A còn lại 50%. Hỏi sau 2000 giây A còn lại bao nhiêu nếu phản ứng tiêu hao A là :

a) Bậc không ; b) bậc một ; c) bậc hai ; d) bậc ba

(ĐS : 0% ; 25% ; 33,3% ; 38%).

14. Một phản ứng có phương trình tỉ lượng 2A + B → 2C nhưng tốc độ lại phụ thuộc bậc một vào nồng độ của mỗi cấu tử A và B. Cho a và b là nồng độ đầu của A và B ; x là nồng độ của C ở thời điểm t. Hãy tìm biểu thức của hằng số tốc độ phản ứng.

15. Axit monocloaxetic ở 25°C trong môi trường nước phân hủy thành 2 axit khác như sau :

$$CH_2ClCOOH + H_2O \rightarrow CH_2OHCOOH + HCl$$

người ta chuẩn các thể tích bằng nhau của dung dịch phản ứng bằng NaOH ở các thời điểm khác nhau, thu được kết quả sau :

t, phút :	0	600	700	2070
NaOH, ml :	12,9	15,8	16,4	20,5

Hãy xác định bậc và hằng số tốc độ phản ứng. Sau bao lâu ba axit có hàm lượng bằng nhau ?

(ĐS : n = 1 ; k = $4,19.10^{-4}ph^{-1}$; t = 1655 phút)

16. Đối với phản ứng este hóa một axit (C_o = 0,2M) bằng một rượu (C_o = 0,2M) người ta xác định độ sâu của phản ứng (%) phụ thuộc thời gian như sau :

t, phút	% phản ứng	t, phút	% phản ứng	t, phút	% phản ứng
0	0	300	49,70	780	66,90
15	6,20	360	53,60	900	69,20
30	8,50	420	57,00	1080	71,60
60	18,50	480	59,70	1320	74,10
120	33,10	555	61,60	1620	76,60
180	40,70	600	62,90		
240	44,70	660	64,60		

Hãy xác định bậc phản ứng. (ĐS : n = 3)

17. Hãy xác định bậc và hằng số tốc độ của phản ứng thủy phân este metylic dựa vào sự biến thiên nồng độ este theo thời gian như sau :

t, phút	$C.10^2$, mol/l	t, phút	$C.10^2$, mol/l	t, phút	$C.10^2$, mol/l
0	8,80	0,6	4,85	1,2	2,60
0,1	7,96	0,7	4,36	1,3	2,40
0,2	7,23	0,8	4,00	1,4	2,20
0,3	6,52	0,9	3,35	1,5	1,95
0,4	5,87	1,0	3,20	1,6	1,75
0,5	5,35	1,1	2,85		

(ĐS : n = 1 ; k = $0,017s^{-1}$)

18. Biến hóa axit γ - oxibutylic thành γ - lacton trong môi trường nước là phản ứng thuận nghịch bậc 1 - 1 :

$$CH_2(OH)-CH_2-CH_2-COOH \rightleftharpoons CH_2-CH_2-CH_2-CO + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Nồng độ đầu của axit là 18,23 mol/l. Lượng axit (x) đã phản ứng ở các thời điểm t xác định được như sau :

t, phút	21	50	100	160	220	∞
x,mol/l :	2,41	4,96	8,11	10,35	11,25	13,28

Hãy xác định hằng số tốc độ của phản ứng thuận k, phản ứng nghịch k' và hằng số cân bằng K.

(ĐS : K = 2,68 ; k = 0,0068ph^{-1} ; k' = 0,0025ph^{-1}).

19. Cho phản ứng thuận nghịch A $\rightleftharpoons$ B với nồng độ đầu của A bằng A_o, của B bằng 0. Cho hằng số tốc độ của phản ứng thuận k = 1,6.10^{-6}.s^{-1} và hằng số cân bằng K = 1,12.

a) Tính thời gian để phản ứng đạt cân bằng.

b) Tính thời gian để A còn lại 70%.

(ĐS : 3,3.10^{-5}s ; 2,75.10^{5}s).

20. Cho phản ứng thuận nghịch bậc một A $\rightleftharpoons$ B với hằng số tốc độ k và k' của phản ứng thuận và nghịch và với nồng độ ban đầu của A và B tương ứng là (A_o) và (B_o). Hãy chứng minh :

a) $-\frac{d(A)}{dt} = k_R([A] - [A]_\infty)$ với $k_R = \frac{k(K+1)}{K}$

($[A]_\infty$ - nồng độ khi cân bằng ; K - hằng số cân bằng).

b) $\ln \frac{[A] - [A]_\infty}{[A]_o - [A]_\infty} = -k_R t$

21. Tốc độ W của phản ứng biến hóa ortho-para hiđro :

o-H_2 $\rightleftharpoons$ p-H_2 trên chất xúc tác Ni/Al_2O_3 tuân theo phương trình

$$W = k_1(y_\infty - y)_p$$

với y_p là tỉ lệ mol của para hiđro, k_1 - hệ số tỉ lệ. Hãy chứng minh phản ứng trên là thuận nghịch bậc 1.

22. Cho hằng số tốc độ của phản ứng thủy phân ở các nhiệt độ như sau :

T, K :	298	303	307,5	312	321	330
k.10^9, s^{-1} :	0,40	0,75	0,95	1,48	3,30	7,72

Hãy tính năng lượng hoạt hóa :

(ĐS : 17,5 kcal/mol)

23. Tốc độ của một phản ứng ở 300°C gấp đôi tốc độ ở 290°C. Hãy tính năng lượng hoạt hóa.

24. Cho năng lượng hoạt hóa bằng 20kcal/mol. Hãy tính tỉ số của hằng số tốc độ ở 20°C và 30°C (ĐS : 3,3)

25. Cho hằng số tốc độ của một phản ứng phụ thuộc nhiệt độ như sau :

T,°C :	0	25	35	45
k, s^{-1} :	1,06.10^{-5}	3,19.10^{-4}	9,86.10^{-4}	2,92 .10^{-3}

Hãy tính E và k_o

26. Một phản ứng có năng lượng hoạt hóa bằng E = 33 kcal/mol và k_o = 5.10^{13} s^{-1}. Ở nhiệt độ nào thời gian bán hủy bằng 1 phút ?

Chương II

CÁC THUYẾT VỀ PHẢN ỨNG CƠ BẢN

Phản ứng cơ bản là phản ứng xảy ra trong một giai đoạn trong đó giữa chất phản ứng và sản phẩm không phát hiện được một chất trung gian nào. Trong chương này trình bày các thuyết sau đây :

- Thuyết va chạm lưỡng phân tử.
- Thuyết phức hoạt động hay trạng thái chuyển tiếp.
- Thuyết phản ứng đơn phân tử và tam phân tử.

§7. THUYẾT VA CHẠM LƯỠNG PHÂN TỬ

Nội dung cơ bản của thuyết va chạm là cho rằng tốc độ phản ứng bằng số va chạm hoạt động giữa 2 phân tử phản ứng trong đơn vị thời gian và đơn vị thể tích. Va chạm hoạt động là va chạm mà tổng động năng của 2 tiểu phân va chạm lớn hơn hoặc bằng một giá trị giới hạn gọi là *năng lượng hoạt hóa*. Việc tính số va chạm chung và va chạm hoạt động dựa vào thuyết động học chất khí. Thuyết va chạm không tính được bằng lí thuyết năng lượng hoạt hóa của phản ứng, đại lượng này lấy từ thực nghiệm. Ngoài ra trong biểu thức của hằng số tốc độ phản ứng còn có mặt một thừa số P gọi là *thừa số xác suất, thừa số không gian* hay *thừa số định hướng*. Thuyết va chạm cũng không tính được thừa số này bằng lí thuyết, giá trị của nó được tính bằng cách so sánh hằng số tốc độ phản ứng theo lí thuyết và theo thực nghiệm, nghĩa là P sẽ nhận giá trị sao cho P.k (lí thuyết) = k(thực nghiệm).

7.1. Tính tần số va chạm lưỡng phân tử

Giả thiết có 2 phân tử phản ứng A_1 và A_2 có khối lượng m_1 và m_2 và tọa độ $\vec{q_1}$ và $\vec{q_2}$ (các vectơ bán kính). Gọi F_1 là lực tác dụng lên A_1 từ phía A_2. Phương trình chuyển động (phương trình Newton) của A_1 sẽ là :

$$m_1 \frac{d^2 \vec{q_1}}{dt^2} = f_1$$

Vì lực tác dụng lên A_2 từ phía A_1 là $f_2 = - f_1$, nên phương trình chuyển động của A_2 sẽ là :

$$m_2 \frac{d^2 \vec{q_2}}{dt^2} = -f_1$$

Đối với sự chuyển động tương đối của hệ khi xem 1 phân tử, ví dụ A_2 với vận tốc v_2 là đứng yên, thì phân tử A_1 với vận tốc v_1 sẽ có tọa độ tương đối $\vec{q} = \vec{q_1} - \vec{q_2}$ và chuyển động với vận tốc tương đối.

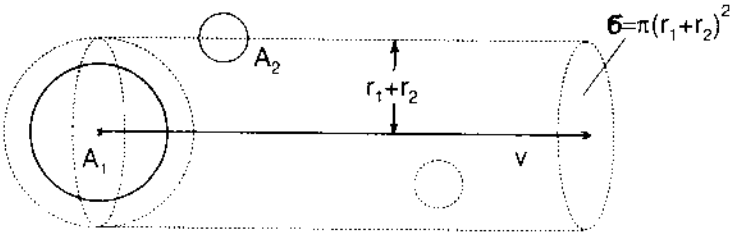
$$\vec{v} = v_1 - v_2$$

Phương trình chuyển động tương đối của hệ có thể tìm được dễ dàng từ 2 phương trình trên :

$$\frac{d^2 q}{dt^2} = \frac{d^2(\vec{q_1} - \vec{q_2})}{dt^2} = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) f_1 = \frac{1}{\mu} \cdot f_1$$

Đại lượng μ trong biểu thức trên : $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ được gọi là khối lượng thu gọn.

Trong bài toán tính số va chạm, người ta thay sự khảo sát sự chuyển động của hai phân tử riêng biệt bằng sự khảo sát sự chuyển động tương đối của chúng khi xem 1 phân tử là đứng yên (làm gốc tọa độ), còn phân tử kia có khối lượng thu gọn μ chuyển động với vận tốc tương đối $\bar{v}$.



Hình 7.1.
Thể tích hình trụ do 1 phân tử tạo ra khi chuyển động. Tất cả các phân tử có mặt trong thể tích này đều bị va chạm

Để tính số va chạm ta sử dụng mô hình trình bày trên hình 7.1.

Giả thiết các phân tử A_1 và A_2 là hình cầu có bán kính tương ứng là r_1 và r_2. Coi A_1 là đứng yên, còn A_1 với bán kính bằng tổng $r_1 + r_2$ chuyển động với vận tốc tương đối $\bar{v}$. Sau 1 giây, A_1 đi được $\bar{v}$ cm và vạch ra trên đường đi của mình một vệt trong không gian có thể tích $\pi(r_1 + r_2)^2 \bar{v}$ cm^3. Dễ hiểu rằng tất cả các phân tử A_2 có mặt trong thể tích này đều buộc phải va chạm với A_1. Vì nồng độ của A_2 được giả thiết bằng n_2 phân tử/cm^3, nên số phân tử A_2 có mặt trong thể tích nói trên là

$$Z = \pi(r_1 + r_2)^2 \bar{v} \cdot n_2 \qquad (7.1)$$

đó cũng là số va chạm thực hiện bởi 1 phân tử A_1 trong 1 giây. Nếu giả thiết nồng độ của A_1 là n_1 phân tử /cm^3 thì tổng số va chạm trong $1cm^3$ và 1 giây sẽ là

$$Z_{1-2} = \pi(r_1 + r_2)^2 \bar{v}\, n_2 \cdot n_2 \qquad (7.2)$$

Theo hệ thức (51.39) đã được chứng minh ở Chương X Hóa lí tập II, tốc độ trung bình của các phân tử khí lí tưởng có giá trị :

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \qquad (7.3)$$

Đại lượng $\bar{v}$ trong hệ thức (7.1) là giá trị trung bình của tốc độ tương đối, vì vậy muốn sử dụng hệ thức (7.3) ta phải thay khối lượng phân tử m bằng khối lượng thu gọn μ và ta có :

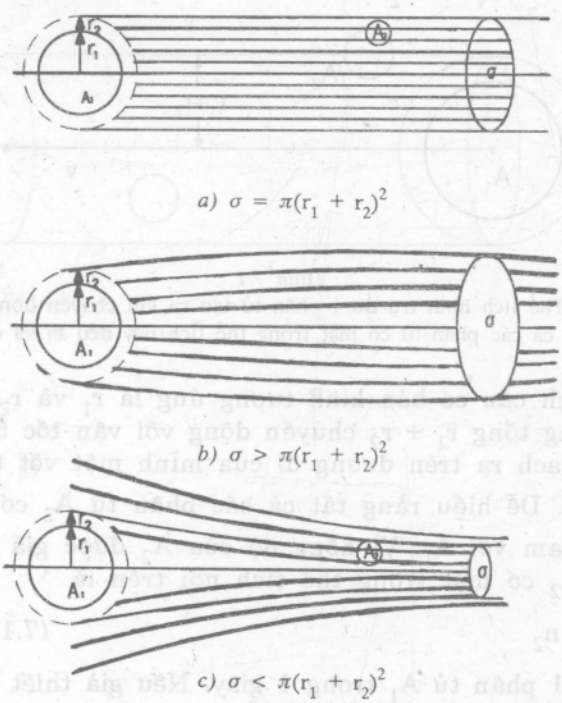
$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad (7.4)$$

$$Z_{1-2} = \pi(r_1 + r_2) \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} n_1 \cdot n_2 \qquad (7.5)$$

Đại lượng Z_{1-2} là tần số va chạm lưỡng phân tử giữa hai loại phân tử khác nhau.

Đối với các phân tử cùng loại, ví dụ A_1, thì tần số va chạm giữa chúng cũng có thể tính theo hệ thức tương tự nhưng cần lưu ý rằng trong trường hợp này mỗi va chạm được tính hai lần, một lần khi coi phân tử là đứng yên và một lần khi coi phân tử là chuyển động. Vì vậy, để có số va chạm thực ta phải nhân hệ thức trên với 1/2, nghĩa là :

$$Z_{1-1} = \frac{1}{2}\pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} . n^2 \qquad (7.6)$$



Hình 7.2.
Sơ đồ tiết diện va chạm hiệu dụng giữa hai phân tử trong 3 trường hợp :
a) không tương tác ; b) hút nhau ; c) đẩy nhau

Trên đây chúng ta hình dung sự va chạm xảy ra khi 2 phân tử hình cầu đến gần nhau ở khoảng cách $d = r_1 + r_2$. Diện tích $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2 = \pi d^2$ được gọi là tiết diện va chạm hình học. Trong thực tế các phân tử không phải là những quả cầu cứng mà chúng tương tác với nhau và có thể biến dạng trong lúc va chạm. Nếu hai phân tử đẩy nhau thì khoảng cách va chạm $d^* < r_1 + r_2$, còn nếu hút nhau thì $d^* > r_1 + r_2$. Diện tích $\sigma = \pi d^{*2}$ được gọi là *tiết diện va chạm hiệu dụng*. Trên hình 7.2 vẽ sơ đồ tiết diện va chạm hiệu dụng trong 3 trường hợp : Hai phân tử không tương tác, hút nhau và đẩy nhau.

Tiết diện va chạm có thể tính được qua khối lượng riêng của các chất như sau.

Giữa thể tích mol V, khối lượng phân tử M và khối lượng riêng ρ có hệ thức $V = \frac{M}{\rho}$

Nếu vật chất ở trạng thái ngưng tụ và nếu các phân tử là hình cầu có bán kính r và sắp xếp đặc khít thì từ sự suy luận hình học ta có thể suy ra thể tích quy về cho một phân tử là

$$\frac{V}{N_o} = 2r \cdot r\sqrt{3} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cdot r = 8\frac{r^3}{\sqrt{2}}$$

Thay $V = \frac{M}{\rho}$, $N_o = 6{,}02 . 10^{23}$, tính ra $r = 0{,}665.10^{-8}(M/\rho)^{1/3}$

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2 = 1{,}39 . 10^{-16} \left[\left(\frac{M_1}{\rho_1}\right)^{1/3} + \left(\frac{M_2}{\rho_2}\right)^{1/3}\right]^2 cm^2 \qquad (7.7)$$

Đường kính phân tử (d) cũng có thể tính được nếu biết độ nhớt của khí (η) và đoạn đường tự do trung bình giữa hai va chạm liên tiếp (l) :

$$\eta = \frac{1}{3}\,\bar{v}\rho\, l\ ; \qquad\qquad l = \frac{\bar{v}}{Z} \tag{7.8}$$

Thay $\bar{v}$ từ hệ thức (7.3) và Z từ hệ thức (7.1) và lưu ý rằng đối với các phân tử cùng loại thì $r_1 + r_2 = d$, $m_1 = m_2 = m$, $\mu = m/2$, ta có :

$$l = \frac{\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}}{\pi d^2\left(\frac{8kT}{\pi \mu}\right)^{1/2}\cdot n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \tag{7.9}$$

Ở đây nồng độ n (phân tử/cm^3) được biểu diễn bằng áp suất qua phương trình trạng thái khí lí tưởng PV = NkT hay n = N/V = P/kT. Như vậy biết η suy ra l, biết l suy ra d. Ngoài ra đường kính phân tử cũng có thể xác định được qua độ dẫn nhiệt, hệ số khuếch tán hoặc hằng số b trong phương trình trạng thái khí thực Van der Waals.

Ví dụ 1. Tính tổng số va chạm giữa các phân tử A có khối lượng mol M = 40g/mol, đường kính phân tử d = 0,4 nm ở áp suất 1 bar và nhiệt độ 298K.

Lời giải : Áp dụng công thức (7.6) thay $1/\mu = 2/m$, $kN_o = R$, $mN_o = M$, sử dụng hệ đơn vị SI ta nhận được :

$$Z_{A-A} = 2d^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2}\cdot n_A^2$$

$$= (2\,.\,10^{-10})^2\left(\frac{3{,}14\,.\,8{,}314\,.\,298}{4\,.\,10^{-2}}\right)^{1/2}\left(\frac{10^5\,.\,6{,}02\,.\,10^{23}}{8{,}314\,.\,298}\right)^2$$

$$= 8{,}34.10^{34}\ \text{va chạm}.m^{-3}.s^{-1}$$

hoặc $Z_{A-A} = 8{,}34.10^{31}$ va chạm.$l^{-1}.s^{-1}$.

Nếu giả thiết va chạm nào cũng dẫn đến phản ứng thì ta sẽ nhận được một tốc độ phản ứng vào khoảng $\frac{8{,}34\,.\,10^{31}}{6{,}02\,.\,10^{23}} = 1{,}4.10^8$ mol.$l^{-1}.s^{-1}$, điều mà nếu xảy ra sẽ hủy diệt mọi biểu hiện của sự sống.

Tuy nhiên nhờ sự ngăn cản của hàng rào năng lượng hay năng lượng hoạt hóa mà chỉ một tỉ lệ rất nhỏ của các va chạm là dẫn đến phản ứng.

7.2. Tính hằng số tốc độ phản ứng

Nếu Z_{1-2} là tổng số va chạm chung thì số va chạm có năng lượng $\geq \varepsilon$, theo định luật phân bố Boltzmann, sẽ là $Z_{1-2}\cdot e^{-\varepsilon/kT}$, k là hằng số Boltzmann, T – nhiệt độ tuyệt đối. Nếu ε (hoặc $E = N_o\varepsilon$ tính cho 1 mol, N_o là số Avogadro) là năng lượng hoạt hóa của phản ứng thì số va chạm hoạt động sẽ là

$$Z^*_{1-2} = Z_{1-2}\cdot e^{-\varepsilon/kT} = Z_{1-2}\cdot e^{-E/RT} \tag{7.10}$$

Nếu mọi va chạm hoạt động đều dẫn đến phản ứng thì ta có thể đồng nhất tốc độ phản ứng với Z_{1-2}, vì vậy từ (7.5) và (7.10) ta được.

$$W = Z^*_{1-2} = \pi(r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} . e^{-E/RT} . n_1 . n_2 \qquad (7.11)$$

Mặt khác, theo định luật tác dụng khối lượng ta có

$$W = k_r n_1 n_2 \qquad (7.12)$$

So sánh (7.11) và (7.12) ta nhận được biểu thức của hằng số tốc độ phản ứng k_r :

$$k_r = \pi(r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} . e^{-E/RT} \text{ cm}^3/\text{ph.tử.s} \qquad (7.13)$$

hoặc

$$k_r = Z_o . e^{-E/RT} \qquad (7.14)$$

với

$$Z_o = \pi(r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \text{ cm}^3/\text{ph.tử.s} \qquad (7.15)$$

Z_o được gọi là thừa số tần số va chạm.

Trong các biểu thức trên k_T và Z_o có thứ nguyên $\text{cm}^3.\text{ph.tử}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Nếu nồng độ biểu diễn bằng mol/cm^3 ta sẽ có :

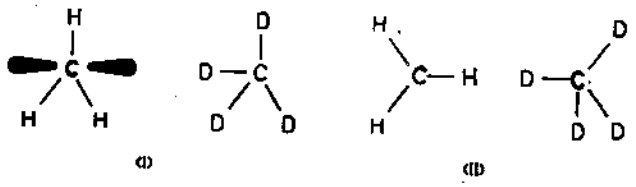
$$Z'_o = N_o\pi(r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \qquad (7.15')$$

Nếu nồng độ biểu diễn bằng mol/l ta sẽ có :

$$Z''_o = \frac{N_o}{1000}\pi(r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \qquad (7.15'')$$

7.3. Sự đưa thừa số định hướng P vào biểu thức của k

Va chạm hoạt động là cần nhưng chưa đủ để phản ứng xảy ra. Khi va chạm với nhau, các phân tử còn phải định hướng tương hỗ một cách thích hợp để cho sự đứt và hình thành liên kết mới được thuận lợi. Lấy ví dụ phản ứng trao đổi đồng vị giữa CH_3 và CD_4. Sự tính toán cho thấy phản ứng sẽ thuận lợi hơn nếu khi va chạm liên kết CD và obitan sp^3 chứa electron tự do nằm trên một đường thẳng (hình 7.3).



Hình 7.3.
Sự định hướng các phân tử khi va chạm
(I) thuận lợi cho phản ứng ; (II) không thuận lợi cho phản ứng.

Nếu không tính đến sự định hướng của các phản ứng khi va chạm thì trong đa số trường hợp giá trị của hằng số tốc độ tính theo lí thuyết (hệ thức 7.13) lớn hơn giá trị thực nghiệm, $k_{lt} > k_{tn}$. Để làm cho giá trị k_{lt} phù hợp với thực nghiệm, người ta phải nhân thêm vào k_{lt} một hệ số P sao cho :

$$P.\ k_{lt} = k_{tn} \qquad (7.16)$$

P được gọi là thừa số định hướng, thừa số không gian hoặc thừa số xác suất. $P \leq 1$. Như vậy hệ thức (7.14) trở thành :

$$k_r = PZ_o . e^{-E/RT} = k_o . e^{-E/RT} \qquad (7.17)$$

Việc tính các đại lượng P và Z_o được minh họa qua các ví dụ sau đây :

Ví dụ 2. Đối với phản ứng lưỡng phân tử phân hủy HI :

$$2HI \longrightarrow H_2 + I_2,$$

bằng thực nghiệm người ta xác định được hằng số tốc độ k như sau :

$$k = k_o . e^{-E/RT} = 5 . 10^{13} . e^{-44.000/RT} cm^3/mol . s$$

Hãy xác định thừa số va chạm Z_o và thừa số định hướng P theo lí thuyết va chạm, cho biết phân tử HI có đường kính d = 3,5 Å và khối lượng phân tử M = 128 ; Nhiệt độ thí nghiệm T = 556 K.

Lời giải : Đây là bài toán về sự va chạm giữa 2 tiểu phân cùng loại nên khi sử dụng biểu thức (7.15') đáng lí ta phải nhân thêm với hệ số 1/2. Tuy nhiên vì mỗi va chạm làm cho 2 phân tử phản ứng, vì vậy để tính Z_o trong bài toán này ta có thể dùng biểu thức (7.15') mà không cần nhân thêm với 1/2. Ta có :

$$Z_o = N_o \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} cm^3/mol.s$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m} = \frac{2}{m} = \frac{2N_o}{M} \qquad (m - \text{khối lượng phân tử HI})$$

$$R = kN_o = (1,38 . 10^{-23}) . (6,02 . 10^{23}) = 8,31 J . K^{-1} . mol^{-1}$$

$$d = 3,5.10^{-8} \text{ cm}$$

$$Z_o = 4N_o d^2 \sqrt{\pi \frac{RT}{M}} =$$

$$= 4 . 6,02 . 10^{23} . 3,5^2 . 10^{-16} \sqrt{\frac{3,14 . 8,3 . 10^7 . 556}{128}} = 1 . 10^{14} cm^3/mol . s$$

$$P = \frac{k_o}{Z_o} = \frac{5 . 10^{13}}{10^{14}} = 0,5$$

Ví dụ 3 : Đối với phản ứng Menshutkin

$$C_2H_5N + CH_3I \rightarrow C_2H_5NCH_3^+I^-$$

bằng thực nghiệm người ta xác định được hằng số k như sau :

$$k = 6,6 . 10^8 . e^{-13400/RT} cm^3/mol.s.$$

Hãy dựa vào lí thuyết va chạm, xác định các thừa số Z_o và P cho biết piriđin có khối lượng riêng $d_1 = 0,98 g/cm^3$, khối lượng phân tử $M_1 = 79$; metyl iođua có $d_2 = 2,28 g/cm^3$; $M_2 = 142$.

Nhiệt độ thí nghiệm T = 308 K.

Giải : Áp dụng biểu thức (7.15') ta có :

$$Z_o = N_o \pi (r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} cm^3/mol.s$$

Theo (7.7) tính tiết diện va chạm :

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2 = 1{,}39 . 10^{-16} \left[\left(\frac{79}{0{,}98} \right)^{1/3} + \left(\frac{142}{2{,}28} \right)^{1/3} \right]^2 = 9{,}5 . 10^{-15} cm^2$$

Tính khối lượng thu gọn :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{N_o}{M_1} + \frac{N_o}{M_2} = \frac{N_o(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} = \frac{N_o(79+142)}{79 . 142} ;$$

$$\mu = \frac{50{,}7}{N_o}$$

$$N_o.k = R = 8{,}31 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$Z_o = 6{,}02 . 10^{23} . 9{,}5 . 10^{-15} \sqrt{\frac{8 . 8{,}31 . 10^7 . 308}{3{,}14 . 50{,}7}}$$

$$= 6{,}02.10^{23}.9{,}5.10^{-15}.3{,}58.10^4 = 2.10^{14} cm^3/mol.s$$

$$P = \frac{k_o}{Z_o} = \frac{6{,}6 . 10^8}{2 . 10^{14}} = 3{,}3 . 10^{-6}$$

Qua 2 ví dụ trên đây ta có nhận xét các phân tử có cấu tạo càng phức tạp thì thừa số định hướng P càng bé. Phản ứng Menshutkin được liệt vào loại các phản ứng chậm.

7.4. So sánh biểu thức của k theo thuyết Arrhenius và thuyết va chạm

Theo thuyết Arrhenius $$k_T = k_o e^{-E_a/RT} \quad (5.1)$$

còn thuyết va chạm $$k_r = PZ_o e^{-E/RT} \quad (7.17)$$

So sánh hai hệ thức có thể viết : $$k_o = PZ_o \quad (7.18)$$

Cần lưu ý rằng trong thuyết Arrhenius k_o là một hằng số không phụ thuộc nhiệt độ, còn trong thuyết va chạm Z_o phụ thuộc $T^{1/2}$ (hệ thức 7.15). Về năng lượng hoạt hóa cũng có một số chêch lệch. Thực vậy, lấy loga hệ thức (7.17) ta có :

$$\ln k_r = \text{const} + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E}{RT}$$

và lấy đạo hàm của $\ln k_r$ theo T ta được :

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2} \quad (7.19)$$

mặt khác từ (5.1) vì k_o không phụ thuộc T nên

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (7.20)$$

So sánh (7.19) và (7.20) ta rút ra :

$$E_a = E + \frac{1}{2} RT \quad (7.21)$$

Tuy nhiên sự chênh lệch giữa E và E_a không lớn. Nếu cho T = 300K thì 1/2RT = 1/2.2.300 = 0,3kcal/mol, trong lúc E và E_a là cỡ hàng chục kcal/mol. Trong những trường hợp không đòi hỏi sự chính xác cao, sự chênh lệch này có thể bỏ qua.

Trong bảng 7.1 dưới đây dẫn ra các giá trị E, k_o và P của một số phản ứng lưỡng phân tử.

Bảng 7.1. ***Các hằng số E, k_o và P trong phương trình (7.17) của một số phản ứng lưỡng phân tử. (k_o = cm^3/mol.s)***

Phản ứng	Nhiệt độ, °C	E, kcal/mol	lgk_o	P
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	283–508	44,0	14,0	~0,5
$HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$	250–310	33,4	14,3	~1
$HI + nC_3H_7I \rightarrow C_3H_8 + I_2$	250–310	–	14,1	~1
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	600–1100	10,0	14,1	~1
$OH + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5$	75–250	5,5	14,1	~1
$HI + C_2H_5I \rightarrow C_2H_6 + I_2$	250–310	29,8	13,7	~0,2
$HI + H_2 \rightarrow H_2 + HI$	420–480	0,0	13,7	~0,2
$D_2 + HCl \rightarrow HD + DCl$	492–570	53,2	15,5	> 1
$H_2 + ICl \rightarrow HI + HCl$	205–241	33,9	15,2	> 1
$2O_3 \rightarrow 3O_2$	85–250	28,2	18,8	> 1
$CH_3 + CH_4 \rightarrow CH_4 + CH_3$	350–525	14,3	11,5	10^{-3}
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	25–340	10,4	11,3	7.10^{-4}
$CH_3 + nC_4H_{10} \rightarrow CH_4 + C_4H_9$	25–340	8,3	11,1	4.10^{-4}

Nhìn vào bảng 7.1 ta thấy nhiều phản ứng có $k_o \approx 10^{14} cm^3/mol.s$. Ta gọi đó là những phản ứng "bình thường". Đối với loại phản ứng này thừa số $P \approx 1$.

Ngoài ra có một số phản ứng có $k_o > 10^{15}$ cm^3/mol.s, có thừa số $P > 1$, được gọi là những phản ứng "nhanh", và một số phản ứng có $k < 10^{12} cm^3/mol.$ s, có thừa số $P \ll 1$, được gọi là những phản ứng "chậm".

Nguyên nhân dẫn đến những phản ứng nhanh và chậm hiện này chưa hoàn toàn sáng tỏ, một trong những nguyên nhân ấy thường được gắn với sự biến thiên entropi trong quá trình hình thành phức hoạt động (xem §8).

Một nguyên nhân dẫn đến những phản ứng nhanh có thể là sự tham gia của các bậc tự do dao động trong quá trình hoạt hóa phân tử.

Thuyết va chạm dựa trên công thức :

$$Z^* = Z.e^{-E/RT} \qquad (7.10)$$

để tính số va chạm hoặc số phân tử hoạt động (tức phân tử có năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng hoạt hóa E).

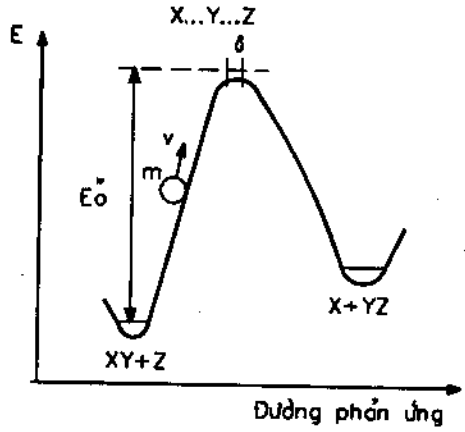
Tuy nhiên công thức trên về nguyên tắc chỉ áp dụng cho những phân tử có 1 bậc tự do dao động. Đối với những phân tử phức tạp có nhiều bậc tự do dao động thì trong sự hoạt hóa phân tử còn có sự tham gia của các bậc tự do dao động khác. Vì vậy số phân tử hoạt động sẽ lớn hơn so với kết quả tính toán từ biểu thức (7.10). Chi tiết hơn về vấn đề này sẽ được trình bày trong phần lí thuyết phản ứng đơn phân tử (§9). Ở đây chỉ nêu lên nhận xét giá trị lgk_o = 15,5 và 15,2 (bảng 7.1) đúng là tương ứng với 2 bậc tự do dao động. Tuy nhiên giá trị lgk_o = 18,8 của phản ứng phân hủy ozon lẽ ra phải tương ứng với 9 bậc tự do dao động, trong khi 2 phân tử ozon chỉ có 6 bậc dao động. Hơn nữa cũng khó hiểu rằng năng lượng được phân tán trên nhiều bậc tự do làm sao có thể tập trung về liên kết bị đứt ở thời điểm phản ứng.

Ưu điểm của thuyết va chạm là nó cho phép tính được thừa số tần số va chạm Z_o nếu biết bán kính phân tử hoặc tiết diện va chạm. Tuy nhiên thuyết này không cho phép tính được năng lượng hoạt hóa E cũng như thừa số định hướng P, vì vậy nó bất lực trong việc tính giá trị tuyệt đối của hằng số tốc độ phản ứng. Các nhược điểm này được khắc phục trong thuyết thứ hai trình bày dưới đây là thuyết phức hoạt động.

§8. THUYẾT PHỨC HOẠT ĐỘNG

(Còn gọi thuyết trạng thái chuyển tiếp)

Thuyết va chạm hình dung phản ứng xảy ra như kết quả của va chạm phân tử. Thuyết phức hoạt động hình dung phản ứng xảy ra như kết quả của sự biến đổi liên tục cấu trúc của hệ phản ứng từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối, đi qua trạng thái chuyển tiếp. Nói cách khác từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối phản ứng đi theo một con đường, theo đó thế năng của hệ biến đổi liên tục, con đường này đi qua một hàng rào thế năng có độ cao bằng năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Đỉnh cao nhất của đường này ứng với trạng thái chuyển tiếp của hệ phản ứng (hình 8.1).



Hình 8.1.
Biến thiên của thế năng theo đường phản ứng

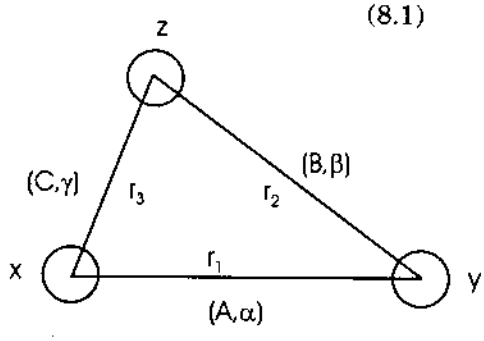
Quá trình phản ứng được hình dung như sự lăn của một viên bi có khối lượng m (bằng tổng khối lượng các tiểu phân phản ứng) và vận tốc v_x theo đường phản ứng. Có thể chọn một khoảng cách δ trên đỉnh của con đường này mà hễ viên bi lọt được vào đó thì ta nói nó trở thành phức hoạt động (thường kí hiệu dấu *) và khi ra khỏi giới hạn đó thì biến thành sản phẩm phản ứng, để tính tốc độ phản ứng trước hết cần xác định đường phản ứng.

8.1. Xây dựng bề mặt thế năng và xác định đường phản ứng

Giả thiết cho phản ứng :

$$XY + Z \rightleftharpoons (X...Y...Z)^* \rightarrow X + YZ \qquad (8.1)$$

trong đó nguyên tử Z tấn công vào phân tử XY. Muốn xây dựng đường phản ứng trước hết cần tìm thế năng của hệ phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử X, Y và Z (hình 8.2).



Hình 8.2.
Để tính thế năng của hệ 3 nguyên tử X, Y, Z.
r_1, r_2, r_3 – khoảng cách ;
A, B, C – năng lượng Culong ;
α, β, γ – năng lượng trao đổi

Giả thiết Z ở xa vô tận lúc đó thế năng của hệ là thế năng của phân tử XY. Theo cơ học lượng tử ta biết rằng năng lượng của phân tử 2 nguyên tử có thể tìm được bằng cách giải phương trình Schrödinger, đối với phân tử XY ta được :

$$E(r_1) = A + \alpha,$$

trong đó A - năng lượng Coulomb, α - năng lượng trao đổi. Mặt khác giá trị $E(r_1)$ có thể tìm được từ thực nghiệm, dựa vào phương trình Morse

$$E(r_1) = D[1 - e^{-a(r_1 - r_o)}]^2 \qquad (8.2)$$

trong đó D - năng lượng phân li phân tử, r_o - khoảng cách cân bằng giữa hai nguyên tử, a - hằng số, các giá trị này được xác định từ thực nghiệm quang phổ.

Tương tự như vậy đối với các phân tử YZ và XZ ta có :

$$E(r_2) = B + \beta$$

$$E(r_3) = C + \gamma$$

(B, C - năng lượng Coulomb) ; β, γ - năng lượng trao đổi).

Nếu hệ bao gồm 3 nguyên tử X, Y và Z thì việc tính năng lượng trở nên phức tạp, tuy nhiên có thể sử dụng phương trình gần đúng của Eyring và Polanyi như sau :

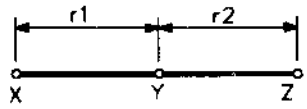
$$E = E(r_1, r_2, r_3) = A + B + C - \left\{\frac{1}{2}[(\alpha-\beta)^2 + (\beta-\gamma)^2 + (\gamma-\alpha)^2]\right\}^{1/2} \qquad (8.3)$$

Eyring và Polanyi giả thiết rằng đối với phân tử hai nguyên tử thì năng lượng Coulomb chỉ chiếm 10 - 20%, phần còn lại là năng lượng trao đổi. Như vậy, dựa vào phương trình Morse ta có thể tính được năng lượng của các cặp nguyên tử, từ đó suy ra năng lượng Coulomb A, B, C và năng lượng trao đổi α, β, γ rồi dựa vào hệ thức (8.3) tính E.

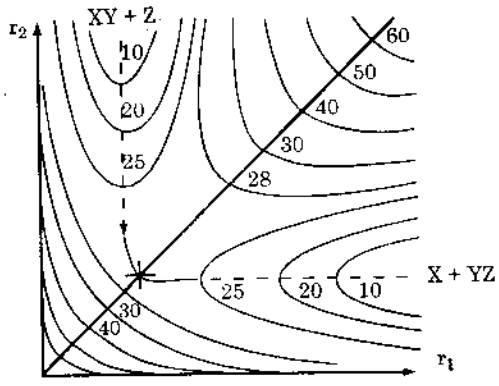
Nếu hệ gồm hai nguyên tử thì sự phụ thuộc thế năng E vào khoảng cách r giữa hai nguyên tử có thể biểu diễn bằng một đường cong có cực tiểu.

Trong trường hợp hệ gồm 3 nguyên tử không thẳng hàng, thế năng là một hàm của ba khoảng cách, do đó không thể biểu diễn thế năng bằng đồ thị.

Tuy nhiên đối với phản ứng (8.1) sự tính toán cơ lượng tử cho biết phản ứng có năng lượng hoạt hóa thấp nhất nếu phức X...Y...Z



Hình 8.3.
Sơ đồ phức hoạt động trong phản ứng
XY + Z → X + YZ



Hình 8.4.
Hình chiếu các đường đẳng thế trên bề mặt thế năng của hệ 3 nguyên tử thẳng hàng : X ... Y ... Z
r_1 r_2

là thẳng hàng (hình 8.3), khi đó thế năng của hệ chỉ phụ thuộc hai khoảng cách r_1 và r_2 và sự phụ thuộc này có thể biểu diễn trong không gian ba chiều hoặc hai chiều.

Trên hình 8.4, trên hai trục thẳng góc ghi các giá trị r_1 và r_2. Trục năng lượng thẳng góc với mặt phẳng của hình vẽ. Sự biến thiên của năng lượng khi r_1 và r_2 thay đổi được thể hiện qua các đường đẳng năng lượng mà giá trị được ghi bằng các con số tương ứng. Các đường đẳng năng lượng là hình chiếu của những đường cắt bề mặt thế năng bằng những mặt phẳng song song ở các độ cao khác nhau.

Khi nguyên tử Z ở xa phân tử XY (góc trên, phía trái biểu đồ) thì năng lượng của hệ phụ thuộc chủ yếu vào khoảng cách r_{X-Y}, sự phụ thuộc này được biểu diễn bằng đường cong thế năng của phân tử X – Y. Khi Z tiến đến gần thì nảy sinh tương tác giữa Z và Y, trong khi đó liên kết X – Y yếu dần và khoảng cách r_{X-Y} tăng dần ; khi phản ứng kết thúc, năng lượng của hệ phụ thuộc chủ yếu vào khoảng cách d_{Y-Z} đường biểu diễn thế năng của phân tử Y – Z được vẽ ở góc dưới, phía phải của biểu đồ.

Trong quá trình phản ứng, hệ chuyển từ vùng năng lượng thấp của trạng thái đầu đến vùng năng lượng thấp của trạng thái cuối đi qua một trạng thái trung gian có năng lượng cao được đánh dấu bằng hai gạch chéo trên biểu đồ. Đường chấm chấm theo mũi tên trên biểu đồ được gọi là đường phản ứng hay tọa độ phản ứng. Đó là một hàm của hai khoảng cách r_1 và r_2 ứng với thế năng cực tiểu của hệ. Biến thiên thế năng của hệ theo đường phản ứng được biểu diễn trên hình 8.1. Đi theo đường phản ứng, phản ứng vượt qua hàng rào năng lượng thấp nhất ; đi theo bất kì đường nào khác, phản ứng đều phải vượt qua những hàng rào năng lượng cao hơn.

Phức hoạt động (trạng thái chuyển tiếp) là trạng thái của hệ phản ứng ở trên đỉnh của hàng rào năng lượng (điểm gạch chéo). Nói đúng ra thì phức hoạt động không phải là một tiểu phân theo nghĩa thông thường, mà là một trạng thái động, qua đó hệ chuyển từ chất đầu thành sản phẩm. Tuy nhiên thuyết phức hoạt động xem đó như một phân tử bình thường, có các tính chất nhiệt động bình thường, chỉ khác là nó chuyển động theo một tọa độ đặc biệt – đường phản ứng. Dựa vào giả thiết này bằng phương pháp thống kê ta có thể tính được tốc độ phản ứng.

8.2. Tính tốc độ phản ứng

Xem phức hoạt động như một phân tử có khối lượng m chuyển động theo đường phản ứng (hình 8.1) ta có thể tính tốc độ phản ứng.

Gọi $\bar{v}_x$ là tốc độ trung bình của phức theo hướng x (đường phản ứng). Từ biểu thức (51.44 Hóa lí, Tập II) ta có :

$$\bar{v}_x = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \qquad (8.4)$$

k – hằng số Boltzmann, T – nhiệt độ tuyệt đối, $m = m_x + m_y + m_z$, tổng khối lượng hệ phản ứng.

Chọn một khoảng cách $|\delta|$ trên đỉnh hàng rào năng lượng (đường phản ứng). Gọi τ là thời gian phức đi qua đoạn đường $|\delta|$, ta có :

$$\tau = \frac{|\delta|}{\bar{v}_x}$$

Gọi C^* là nồng độ phức hoạt động. Sau thời gian τ giây tất cả C^* phức hoạt động đều vượt qua $|\delta|$ để biến thành sản phẩm, nghĩa là sau một giây có C^* / τ phức phân hủy, theo định nghĩa, đó chính là tốc độ phản ứng nên ta có :

$$W = \frac{C^*}{\tau},$$

Kết hợp các biểu thức trên ta được :

$$W = \frac{C^*}{|\delta|}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \qquad (8.5)$$

Mặt khác theo định luật tác dụng khối lượng thì :

$$W = k_r C_1 C_2,$$

k_r – hằng số tốc độ, C_1 và C_2 – nồng độ của XY và Z, so sánh 2 biểu thức của W ta rút ra :

$$k_r C_1 C_2 = \frac{C^*}{C_1 C_2} \frac{1}{|\delta|} \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} C_1 C_2$$

hoặc

$$k_r = \frac{C^*}{C_1 C_2} \frac{1}{|\delta|} \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \tag{8.6}$$

Một trong những điểm quan trọng của thuyết phức hoạt động là giả thiết cho rằng giữa các chất phản ứng và phức hoạt động có một cân bằng, do đó có thể viết :

$$\frac{C^*}{C_1 C_2} = K'_C \tag{8.7}$$

ở đây K'_C – hằng số cân bằng biểu diễn qua nồng độ.

Mặt khác dựa vào biểu thức (55.41) (Hóa lí, Tập II) có thể viết :

$$K'_C = \frac{q'^*}{q_1 q_2} e^{-E_o^*/RT} \tag{8.8}$$

ở đây q'^*, q_1, q_2 là tổng trạng thái của phức hoạt động và các chất phản ứng ;

E_o^* – hiệu các mức không, đó chính là năng lượng hoạt hóa của phản ứng ở 0K.

Trong việc tính tổng trạng thái q'^* của phức hoạt động cần lưu ý rằng so với một phân tử có cấu trúc tương tự thì phức hoạt động có thêm một bậc tự do ứng với chuyển động tịnh tiến của phức trên đường $|\delta|$ và bớt một bậc tự do dao động trên đỉnh của hàng rào thế năng, do đó có thể viết :

$$q'^* = q'^*_{|\delta|} \cdot q^*$$

trong đó

$$q'^*_{|\delta|} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} |\delta| \tag{8.9}$$

là tổng trạng thái tịnh tiến của phức di chuyển trên đoạn đường $|\delta|$ (xem biểu thức (54.21) ở Hóa lí tập II), còn q^* là tổng trạng thái ứng với các dạng chuyển động còn lại.

Thay q'^* vào biểu thức (8.8) ở trên ta được :

$$K'_C = \frac{q^*}{q_1 q_2} \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} |\delta| e^{-E_o^*/RT} \tag{8.10}$$

Kết hợp (8.6), (8.7) và (8.10) ta được :

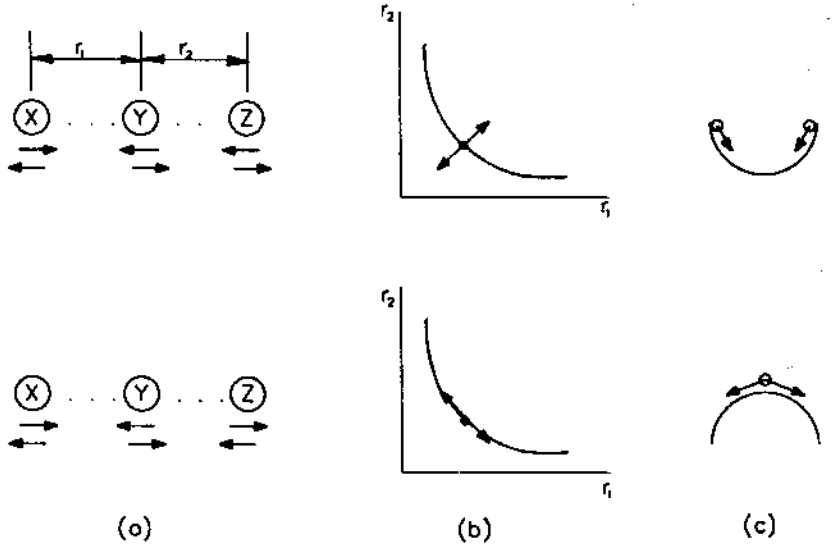
$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q_1 q_2} e^{-E_o^*/RT} \tag{8.11}$$

8.3. Tính tổng trạng thái q^* của phức hoạt động

Để áp dụng công thức (8.11) cần biết tổng trạng thái q^* của phức hoạt động. Khi tính q^* của phức hoạt động, thành phần tịnh tiến và quay được tính giống như đối với phân tử bình thường, còn thành phần dao động thì vẫn áp dụng công thức (54.41) ở Hóa lí tập II để tính, chỉ khác là số bậc tự do dao động giảm đi một so với phân tử bình thường.

Một phân tử bình thường gồm n nguyên tử thì tổng số bậc tự do bằng 3n, trong đó có 3 bậc tự do tịnh tiến, 3 bậc tự do quay nếu là phân tử không thẳng và 2 bậc tự do quay nếu là phân tử thẳng, còn lại 3n–6 bậc tự do dao động nếu phân tử không thẳng và 3n–5 bậc tự do dao động nếu phân tử thẳng.

Một phức hoạt động gồm n nguyên tử thì tổng số bậc tự do cũng bằng 3n, trong đó có 3 bậc tự do tịnh tiến, 3 bậc tự do quay nếu phức không thẳng và 2 bậc tự do quay nếu phức thẳng. Đặc điểm của phức hoạt động là nó có thêm 1 bậc tự do "tịnh tiến" theo đường phản ứng, với tổng trạng thái $q'^{*}_{|\delta|} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} |\delta|$ mà ta đã tách ra ở trên. Chính vì vậy số bậc tự do dao động phải bớt đi một, nghĩa là còn 3n−7 bậc tự do dao động nếu phức không thẳng và 3n−6 bậc tự do dao động nếu phức thẳng. Ý nghĩa vật lí của việc bớt đi một bậc dao động có thể hiểu như sau (xem hình 8.5)



Hình 8.5.
Các dao động được phép (I) và bị cấm (II) của phức hoạt động X... Y... Z..
a) Các pha dao động ; b) Dao động thẳng góc với đường phản ứng (I) và theo đường phản ứng (II) ;
c) Vết cắt trên mặt thế năng tại điểm +.

Ta xét phức hoạt động gồm 3 nguyên tử $(X...Y...Z)^*$ thẳng hàng trong phản ứng XY + Z → X + YZ. Nếu phức đó trên bề mặt thế năng $E(r_1, r_2)$ dao động theo kiểu I (dao động liên kết đối xứng r_1 và r_2 đồng biến) giống như sự lăn của viên bi trong một hố thế năng có điểm cực tiểu, thì dao động đó là bền và có thực, nhưng nếu phức hoạt động dao động theo kiểu II (dao động liên kết phản đối xứng, r_1 và r_2 nghịch biến) thì dao động đó bị cấm, cũng giống như viên bi không thể lăn qua lại điểm cực đại trên một bề mặt lồi.

Điều này có thể chứng minh như sau. Xét đường biểu diễn thế năng E = E(x) (x là đường phản ứng) đi qua cực đại.

Theo lí thuyết dao động, nếu gọi K là hệ số lực đàn hồi, x – li độ, thì hàm E(x) có dạng : $E = \frac{K}{2} x^2$.

Vì E(x) đi qua điểm cực đại, nên đạo hàm bậc hai của nó phải âm, nghĩa là $\ddot{E}(x) = K < 0$.

Mặt khác giữa hệ số lực đàn hồi K và tần số dao động ν có hệ thức :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \qquad (\mu \text{ – khối lượng thu gọn})$$

Vì $K < 0$ nên ν là một số ảo, nghĩa là dao động kiểu II không có thực, dao động đó đã chuyển thành sự tịnh tiến của phức hoạt động theo đường phản ứng.

8.4. Hệ số đi qua χ

Hệ thức (8.11) nhận được trên cơ sở giả thiết rằng mọi phức hoạt động sau khi đạt đến đỉnh hàng rào thế năng đều chuyển thành sản phẩm. Tuy nhiên khả năng này không phải là duy nhất. Trong một số trường hợp phức hoạt động có thể quay về trạng thái đầu mà không chuyển thành sản phẩm. Vì vậy người ta đưa thêm vào các phương trình trên hệ số χ (đọc là kapa) gọi là hệ số đi qua, và viết :

$$k_r = \chi \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q_1 q_2} e^{-E_o^*/RT} \qquad (8.12)$$

Đối với phần lớn phản ứng $\chi = 1$. Tuy nhiên có 2 loại phản ứng có $\chi < 1$. Thứ nhất, đó là các phản ứng tái kết hợp các nguyên tử thành phân tử trong pha khí. Đối với các phản ứng này, phức hoạt động hình thành trong mỗi va chạm vì năng lượng hoạt hóa bằng không. Tuy nhiên phức này không chuyển thành sản phẩm vì năng lượng của nó quá lớn, do đó nó phân hủy thành các nguyên tử trong dao động đầu tiên, nghĩa là trong biểu thức (8.12) $\chi = 0$. Tuy nhiên, nếu trong hệ có mặt phân tử thứ ba có khả năng lấy bớt năng lượng thừa để làm bền phân tử thì $\chi \approx 1$.

Loại phản ứng thứ hai có $\chi < 1$ là các phản ứng *không đoạn nhiệt*.

Người ta phân biệt các phản ứng đoạn nhiệt và không đoạn nhiệt. Nếu trong một phản ứng, sự chuyển động của các electron và các hạt nhân có thể coi là tách rời nhau và độc lập đối với nhau (vì electron chuyển động nhanh hơn nhiều so với hạt nhân) thì phản ứng được gọi là *đoạn nhiệt* (khái niệm đoạn nhiệt ở đây khác khái niệm đoạn nhiệt trong nhiệt động học). Trong phản ứng đoạn nhiệt, hệ chuyển từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối do kết quả chuyển động của các hạt nhân, phản ứng không kèm theo sự thay đổi trạng thái electron (không thay đổi độ bội). Nếu các hạt nhân đạt đến cấu hình của phức hoạt động thì phản ứng xảy ra ($\chi = 1$).

Tuy nhiên, có những phản ứng kèm theo sự biến đổi trạng thái electron. Ví dụ trong phản ứng $CO + O \rightarrow CO_2$ nguyên tử O có spin s = 1, còn trong phân tử CO_2 s = 0, nghĩa là một trong các electron đã thay đổi spin. Phản ứng kèm theo sự thay đổi trạng thái electron (thay đổi độ bội) được gọi là không đoạn nhiệt. Trong trường hợp này các hạt nhân có thể đạt đến cấu hình của phức hoạt động, nhưng nếu electron chưa kịp thay đổi spin (xác suất của sự thay đổi độ bội của electron thường là thấp) thì phản ứng vẫn không thể xảy ra, do đó $\chi < 1$.

Một ví dụ khác là phản ứng đồng phân hóa cis–trans của axit maleic kèm theo sự thay đổi độ bội (xem §9, hình 9.4 ở phía sau).

Ngoài ra cũng có thể có trường hợp $\chi > 1$. Khả năng này liên quan đến *hiệu ứng hầm*. Trong sự chuyển động đoạn nhiệt của các hạt nhân theo đường phản ứng (tọa độ phản ứng), theo quy luật Cơ học cổ điển hệ bắt buộc phải đi qua đỉnh của hàng rào năng lượng. Tuy nhiên, theo Cơ học lượng tử, hệ có năng lượng thấp hơn hàng rào năng lượng vẫn có khả năng vượt qua hàng rào này với xác xuất nhất định để biến thành sản phẩm. Đây là một hiệu ứng lượng tử, thường gọi là hiệu ứng hầm. Xác suất của hiệu ứng hầm càng lớn nếu khối lượng của hệ càng bé, nhiệt độ càng thấp và độ cong của đỉnh hàng rào năng lượng d^2E/dx^2 càng lớn. Vì vậy, hiệu ứng hầm thường chỉ có ý nghĩa đối với các phản ứng di chuyển proton và đặc biệt là electron ở nhiệt độ thấp.

8.5. So sánh thuyết phức hoạt động và thuyết va chạm

8.5.1. Trường hợp đơn giản nhất : Phản ứng giữa 2 nguyên tử.

Ví dụ xét phản ứng giữa 2 nguyên tử A và B :

$$A + B \longrightarrow (A \ldots B)^* \rightarrow AB$$

Ta có :

$$k_r = \chi \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q_A q_B} e^{-E_o^*/RT} \qquad (8.13)$$

Phức hoạt động có 3 bậc tự do tịnh tiến, 2 bậc tự do quay, không có bậc tự do dao động (dao động duy nhất của liên kết AB ở đây bị cấm), do đó áp dụng các hệ thức (54.23) và (54.31) ở Hóa lí tập II ta được :

$$q^* = \frac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \qquad (8.14)$$

Ở đây

$$I = \mu d^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} d^2 \qquad (d - \text{khoảng cách giữa A và B})$$

Đối với nguyên tử tự do thì chỉ có 3 bậc tự do tịnh tiến, do đó ta được :

$$q_A = \frac{(2\pi\, m_A kT)^{3/2}}{h^3} \qquad (8.15)$$

và

$$q_B = \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}$$

Thay các giá trị tổng trạng thái vào (8.13), sau vài phép tính đơn giản ta rút ra :

$$k_r = \chi \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu}\right)^{1/2} e^{-E_o^*/RT} \qquad (8.16)$$

So sánh (8.16) và (7.11) ta thấy 2 biểu thức đó giống nhau nếu chấp nhận $\chi = 1$. Điều đó chứng tỏ đối với phản ứng giữa 2 nguyên tử, cả 2 thuyết va chạm và phức hoạt động cũng dẫn đến một kết quả (trong thực tế, đối với phản ứng giữa 2 nguyên tử $\chi \approx 0$ như đã nói ở trên).

Tuy nhiên nhược điểm của thuyết va chạm là nó không xét đến cấu trúc phức tạp của phân tử. Vì vậy đối với phản ứng của các phân tử phức tạp, hằng số tốc độ k tính theo thuyết va chạm thường lớn hơn giá trị thực nghiệm. Trong trường hợp này thuyết va chạm phải đưa thêm vào biểu thức của k, thừa số định hướng P dựa vào thực nghiệm (hệ thức 7.16). Thuyết phức hoạt động về nguyên tắc cho phép tính được thừa số đó.

8.5.2. Trường hợp phức tạp hơn. Cách tính thừa số định hướng P

Đối với phản ứng giữa hai phân tử 1 và 2, hằng số tốc độ k_T có thể biểu diễn theo hệ thức (7.17) hoặc theo hệ thức (8.11), nghĩa là

$$k_r = PZ_o e^{-E/RT} = \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q_1 q_2} e^{-E_o^*/RT} \qquad (8.17)$$

Một cách gần đúng, nếu xem $E = E_o^*$ và xem tổng trạng thái tịnh tiến (q_{tt}) (hoặc quay (q_q) hoặc dao động ($q_{dđ}$)) tính cho 1 bậc tự do là như nhau đối với các phân tử khác nhau thì áp dụng hệ thức (8.17) đối với phản ứng giữa hai nguyên tử ta có $P = 1$, $q^* = q_{tt}^3 q_q^2$ (hệ thức (8.14)), $q_1 q_2 = q_{tt}^6$ (hệ thức (8.15)), vì vậy :

$$Z_o = \frac{kT}{h} \frac{q_{tt}^3 q_q^2}{q_{tt}^6} = \frac{kT}{h} \frac{q_q^2}{q_{tt}^3} \qquad (8.18)$$

Đối với phản ứng giữa hai phân tử phức tạp ta có :

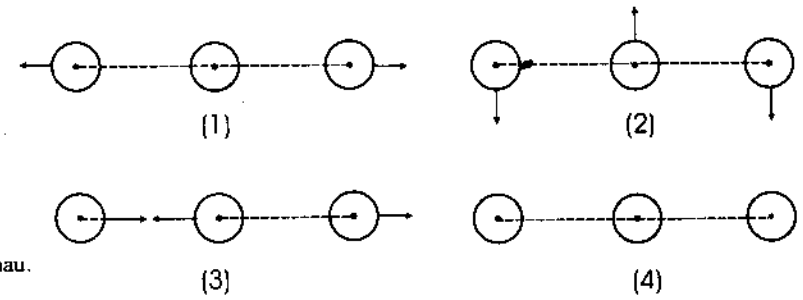
$$PZ_o = \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q_1 q_2}$$

Thay Z_o từ (8.18) vào ta được :

$$P = \frac{q^*}{q_1 q_2} \cdot \frac{q_{tt}^3}{q_q^2} \qquad (8.19)$$

Ví dụ 1. Đánh giá thừa số định hướng P trong phản ứng giữa nguyên tử C và phân tử AB khi giả thiết phức hoạt động là thẳng.

Lời giải.



Hình 8.6.
Các dao động bình thường của phân tử thẳng CO_2
(1) - Dao động liên kết đối xứng ;
(2) - Dao động liên kết không đối xứng ;
(3) và (4) - Dao động biến dạng trong 2 mặt phẳng vuông góc với nhau.

$$AB + C \longrightarrow A \ldots B \ldots C^* \longrightarrow A + BC$$

Nếu A–B–C là một phân tử thẳng bình thường, ví dụ CO_2, thì nó sẽ có $3n - 5 = 4$ bậc tự do dao động như được biểu diễn trên hình 8.6.

Tuy nhiên đối với phức hoạt động thì dao động liên kết phản đối xứng bị cấm nên chỉ còn 3 bậc dao động. Vì vậy ta có :

$$q^* = q_{tt}^3 q_q^2 q_{dđ}^3$$
$$q_1 = q_{AB} = q_{tt}^3 q_q^2 q_{dđ}^1$$
$$q_2 = q_C = q_{tt}^3$$

Thay các giá trị này vào (8.19) ta tính được :

$$P = \left(\frac{q_{dđ}}{q_q}\right)^2$$

Nếu chấp nhận $q_{dđ} \approx 1$, $q_q \approx 10$ (bảng 54.1, Hóa lí tập II) thì $P \approx 10^{-2}$.

Ví dụ 2. Đánh giá thừa số định hướng P trong phản ứng giữa phân tử thứ nhất gồm m nguyên tử, kí hiệu A_m, và phân tử thứ hai gồm n nguyên tử, kí hiệu B_n. Phức không thẳng.

Bảng 8.1. *Thừa số trước hàm mũ (k_o), thừa số định hướng (P), bậc phụ thuộc nhiệt độ của k_o (m) đối với các trường hợp khác nhau của phản ứng lưỡng phân tử.*

Các kiểu chất phản ứng và phức	k_o, $cm^3/pt.s$		T^m	P	
	Công thức	Giá trị	m	Công thức	Giá trị
Hai nguyên tử	$\frac{kT}{h}\frac{q_q^2}{q_{tt}^3}$	$10^{-10} - 10^{-9}$	$\frac{1}{2}$	1	1
Nguyên tử + phân tử thẳng, phức thẳng	$\frac{kT}{h}\frac{q_{dd}^2}{q_{tt}^3}$	$10^{-12} - 10^{-11}$	$-\frac{1}{2}$ đến $\frac{1}{2}$	$\left(\frac{q_{dd}}{q_q}\right)^2$	10^{-2}
Nguyên tử + phân tử thẳng, phức không thẳng	$\frac{kT}{h}\frac{q_{dd}q_q}{q_{tt}^3}$	$10^{-11} - 10^{-10}$	0 đến $\frac{1}{2}$	$\frac{q_{dd}}{q_q}$	10^{-1}
Nguyên tử + phân tử không thẳng, phức không thẳng	$\frac{kT}{h}\frac{q_{dd}^2}{q_{tt}^3}$	$10^{-12} - 10^{-11}$	$-\frac{1}{2}$ đến $\frac{1}{2}$	$\left(\frac{q_{dd}}{q_q}\right)^2$	10^{-2}
Hai phân tử thẳng, phức thẳng	$\frac{kT}{h}\frac{q_{dd}^4}{q_{tt}^3q_q^2}$	$10^{-14} - 10^{-13}$	$-\frac{3}{2}$ đến $\frac{1}{2}$	$\left(\frac{q_{dd}}{q_q}\right)^4$	10^{-4}
Hai phân tử thẳng, phức không thẳng	$\frac{kT}{h}\frac{q_{dd}^3}{q_{tt}^3q_q}$	$10^{-13} - 10^{-12}$	-1 đến $\frac{1}{2}$	$\left(\frac{q_{dd}}{q_q}\right)^3$	10^{-3}
Phân tử thẳng + phân tử không thẳng, phức không thẳng	$\frac{kT}{h}\frac{q_{dd}^4}{q_{tt}^3q_q}$	$10^{-14} - 10^{-13}$	$-\frac{3}{2}$ đến $\frac{1}{2}$	$\left(\frac{q_{dd}}{q_q}\right)^4$	10^{-4}
Hai phân tử không thẳng, phức không thẳng	$\frac{kT}{h}\frac{q_{dd}^5}{q_{tt}^3q_q^3}$	$10^{-15} - 10^{-14}$	-2 đến $\frac{1}{2}$	$\left(\frac{q_{dd}}{q_q}\right)^5$	10^{-5}

Lời giải. $A_m + B_n \rightarrow (AB)^*_{m+n} \longrightarrow$ sản phẩm.

Ta có : $q^* = q_{tt}^3 q_q^3 q_{dd}^{3(m+n)-7}$

$q_1 = q_{tt}^3 q_q^3 q_{dd}^{3m-6}$

$q_2 = q_{tt}^3 q_q^3 q_{dd}^{3n-6}$

Thay các giá trị này vào (8.19) ta tính được : $P = \left(\frac{q_{dd}}{q_q}\right)^5$.

Nếu chấp nhận $q_{dd} \approx 1$, $q_q \approx 10$ (bảng 54.1, Hóa lí tập II) thì $P \approx 10^{-5}$.

Các tính toán tương tự có thể tiến hành đối với phản ứng của các phân tử và phức khác nhau. Các kết quả được trình bày ở bảng 8.1.

Theo bảng 8.1, ta thấy $k_o = 10^{-9} - 10^{-15}$ cm^3/pt.s ; muốn đổi sang thứ nguyên cm^3/mol.s phải nhân với số Avogadro $N_o = 6{,}02.10^{23}$, khi đó $k_o = 10^{15} - 10^9$ cm^3/mol.s, phù hợp với giá trị k_o nêu ở bảng 7.1. Giá trị m ở bảng 8.1 nhận được trên cơ sở chấp nhận bậc phụ thuộc nhiệt độ của q_{tt} và q_q là 1/2, còn của q_{dd} là từ 0 - 1/2 (xem bảng 54.1, Hóa lí tập II).

8.6. Biểu diễn hằng số tốc độ qua các hàm nhiệt động

8.6.1. Biểu thức chung

Từ biểu thức (8.11) và theo biểu thức (55.41) ở Hóa lí tập II, nếu đặt

$$\frac{q^*}{q_1 q_2} e^{-E_o^*/RT} = K_C^* \tag{8.20}$$

ta được :

$$k_r = \frac{kT}{h} K_C^* \tag{8.21}$$

Hằng số K_C^* ở đây chỉ khác với hằng số K'_C (biểu thức (8.10)) bởi thừa số $K^*_{|\delta|} = (2\pi mkT)^{1/2}\delta/h$. Đó là hằng số cân bằng giữa phức hoạt động và các chất phản ứng. Một cách tổng quát, hằng số cân bằng của hệ $XY + Z \rightleftharpoons XYZ^*$ phải được biểu diễn qua hoạt độ a_i của các cấu tử i, ta có : $K_a^* = \dfrac{a^*}{a_1 a_2}$ vì $a_i = \dfrac{C_i}{C_o}$, trong đó C_i - nồng độ cấu tử i, C_o - đơn vị nồng độ được chọn, ví dụ 1 mol/cm^3, do đó

$$K_a^* = \frac{\dfrac{C^*}{C_o}}{\left(\dfrac{C_1}{C_o}\right)\left(\dfrac{C_2}{C_o}\right)} = \frac{C^*}{C_1 C_2} C_o = K_C^* C_o$$

Từ (8.21) ta nhận được : $k_r = \dfrac{kT}{h} K_a^* C_o^{-1}$ (8.21')

Tổng quát hơn, đối với phản ứng bất kì, thay cho (8.21') ta có :

$$k_r = \frac{kT}{h} K^* C_o^{\Delta n^*} \tag{8.21''}$$

trong đó $\Delta n^* = 1 - x$, x là số phân tử tham gia phản ứng.
$\Delta n^* = -1$ đối với phản ứng lưỡng phân tử.
$\Delta n^* = -2$ đối với phản ứng tam phân tử.
$\Delta n^* = 0$, đối với phản ứng đơn phân tử.

Nếu ΔG^* là biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn trong phản ứng hình thành 1 mol phức hoạt động, thì ta có :

$$RT \ln K^* = -\Delta G^* \tag{8.22}$$

Kết hợp các hệ thức (8.21'') và (8.22) ta được :

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} . C_o^{\Delta n^*} \tag{8.23}$$

Nếu biểu diễn ΔG^* tiêu chuẩn qua các biến thiên entanpi và entropi tiêu chuẩn ta có :

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \tag{8.24}$$

Do đó hệ thức (8.23) có thể viết ở dạng :

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} . e^{-\Delta H^*/RT} . C_o^{\Delta n^*} \qquad (8.25)$$

Ở đây ΔH^* được gọi là nhiệt hoạt hóa còn ΔS^* là entropi hoạt hóa của quá trình hình thành phức hoạt động.

Các biểu thức (8.23) và (8.25) cho thấy yếu tố quyết định tốc độ phản ứng là năng lượng tự do hoạt hóa ΔG^*, chứ không phải là nhiệt hay năng lượng hoạt hóa (ΔH^*) như theo thuyết Arrhenius. Chỉ trong một số ít trường hợp khi biến thiên entropi của quá trình hoạt hóa không đáng kể thì ΔH^* mới là yếu tố quyết định tốc độ phản ứng.

Chú ý : Vì $C_o = 1 mol/cm^3$ nên $C_o^{\Delta n^*} = 1$, do đó trong hệ thức (8.25) thừa số này thường được bỏ qua. Nhưng ta cần lưu ý nó khi xét thứ nguyên của k_r. Ở đây thừa số kT/h có thứ nguyên $J.K^{-1}.K/J.s = s^{-1}$, còn thứ nguyên của $C_o^{\Delta n^*} = C_o^{1-x}$ phụ thuộc x.

Nếu x = 1 (phản ứng đơn phân tử) k_r có thứ nguyên s^{-1} ;

Nếu x = 2 (phản ứng lưỡng phân tử) k_r có thứ nguyên $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$;

Nếu x = 3 (phản ứng tam phân tử) k_r có thứ nguyên $cm^6.mol^{-2}.s^{-1}$.

8.6.2. Biểu thức của k_r đối với phản ứng trong pha khí và trong dung dịch

Phản ứng trong pha khí

Quan hệ giữa ΔH^* và năng lượng hoạt hóa thực nghiệm E_a.

Nếu đơn vị của nồng độ là $1 mol/cm^3$ thì ta viết $K_a^* = K_C^*$, khi đó lấy loga của (8.21) ta được

$$\ln k_T = \ln k/h + \ln T + \ln K_C^* \qquad (8.26)$$

Lấy đạo hàm theo T :

$$\frac{d\ln k_T}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln K_C^*}{dT} \qquad (8.27)$$

Vì $$\frac{d\ln k_T}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{(xem (5.5))} \qquad (8.28)$$

và $$\frac{d\ln K_C^*}{dT} = \frac{\Delta U^*}{RT^2} \quad \text{(xem (27.5) Hóa lí tập I)} \qquad (8.29)$$

nên dễ dàng suy ra $E_a = RT = \Delta U^*$ (8.30)

Mặt khác ta có : $\Delta H^* = \Delta U^* + P\Delta V^*$ (8.31)

trong đó ΔH^*, ΔU^*, ΔV^* tương ứng là biến thiên entanpi, nội năng và thể tích trong quá trình hình thành phức hoạt động.

Như đã nói $\Delta n^* = 1 - x$ là biến thiên số phân tử hoặc số mol khi hình thành phức hoạt động, theo định luật khí lí tưởng ta có :

$$p\Delta V^* = \Delta n^* RT = (1 - x)RT \qquad (8.32)$$

Kết hợp (8.30), (8.31) và (8.32) ta được :

$$\Delta H^* = E_a - xRT \qquad (8.33)$$

Thay ΔH^* từ (8.33) vào (8.25) và lưu ý rằng $\Delta S^* = \Delta S_c^*$ ta được :

$$k_r = \frac{kT}{h} e^x e^{\Delta S_c^*/R} . e^{-E_a/RT} \qquad (8.34)$$

Nếu đơn vị nồng độ là 1atm thì trong (8.34), thay cho ΔS_c^* ta phải viết ΔS_p^*. Quan hệ giữa ΔS_p^* và ΔS_c^* có thể tìm được như sau :

Theo hệ thức (16.7) (Hóa lí tập I) ta có :

$$S_2 - S_1 = R\ln \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \qquad \text{(đối với 1 mol)} \qquad (8.35)$$

cho P_2 = 1atm, khi đó $S_2 = S_p^o$ (entropi tiêu chuẩn ở P = 1atm). Nếu $p_1 = RT/V_1$, với V_1 = 1cm^3/mol thì $S_1 = S_c^o$ (entropi tiêu chuẩn ở nồng độ C = 1mol/cm^3.

Như vậy $\qquad S_p^o - S_c^o = R\ln RT \qquad (8.36)$

Đối với Δn^* mol ta có : $\Delta S_p^* - \Delta S_c^* = \Delta n^* R\ln RT$ (8.37)

Kết hợp (8.32), (8.34) và (8.37) ta nhận được :

$$k_r = \frac{kT}{h} . e^x (RT)^{x-1} . e^{\Delta S_p^*/R} . e^{-E_a/RT} \qquad (8.38)$$

Cả hai hệ thức (8.34) và (8.38) áp dụng đối với phản ứng khí, trong đó (8.34) áp dụng khi nồng độ biểu diễn bằng mol/cm^3 , còn (8.38) khi nồng độ biểu diễn bằng atm.

Phản ứng trong dung dịch

Riêng đối với phản ứng trong dung dịch, vì $\Delta V^* = 0$ nên theo (8.30) và (8.31) ta có :

$$\Delta H^* = \Delta U^* = E_a - RT \qquad (8.39)$$

Thay ΔH^* từ (8.39) vào (8.25) ta được :

$$k_r = \frac{kT}{h} . e . e^{\Delta S^*/R} . e^{-E_a/RT} \qquad (8.40)$$

Hệ thức (8.40) được áp dụng đối với phản ứng các bậc khác nhau trong dung dịch.

8.7. Ý nghĩa của entropi hoạt hóa (ΔS^*)

Từ (7.17) và (7.21) ta có thể viết biểu thức k_r theo thuyết va chạm lưỡng phân tử như sau :

$$k_r = PZ_o . e^{1/2} . e^{-E_a/RT} \qquad (8.41)$$

Mặt khác, thay x = 2 trong (8. 34) ta được biểu thức k_r của phản ứng lưỡng phân tử theo thuyết phức hoạt động :

$$k_r = \frac{kT}{h} . e^2 . e^{\Delta S_c^*/R} . e^{-E_a/RT} \qquad (8.34')$$

So sánh (8.41) và (8.42) ta được :

$$PZ_o = e^{3/2} . \frac{kT}{h} . e^{\Delta S_c^*/R} \qquad (8.42)$$

Cho T = 600 K, khi đó

$$e^{3/2}\,\frac{kT}{h} = (2,7)^{3/2}\,\frac{1,38\,.\,10^{-23}\,.\,600}{6,62\,.\,10^{-34}} = 5\,.\,10^{13}$$

giá trị này xấp xỉ với giá trị Z_o của thuyết va chạm (xem 2 ví dụ 1 và 2 §7). Vì vậy trong biểu thức (8.42) có thể chấp nhận

$$P \approx e^{\Delta S_c^*/R} \tag{8.43}$$

Chính xác hơn, nếu ta viết biểu thức (8.42) cho 2 phản ứng 1 và 2 rồi chia cho nhau và chấp nhận Z_o xấp xỉ nhau thì ta sẽ có :

$$(\Delta S_c^*)_1 - (\Delta S_c^*)_2 = R\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \tag{8.44}$$

Như vậy thừa số định hướng P phụ thuộc vào ΔS_c^*.

Đối với phản ứng bình thường $Z_o \approx 10^{14} cm^3/mol.\ s$, $\Delta S_c^* \approx 0$ và $P \approx 1$;

Đối với phản ứng nhanh $Z_o \gg 10^{14}$, $\Delta S_c^* \gg 0$; $P \gg 1$;

Đối với phản ứng chậm $Z_o \ll 10^{14}$, $\Delta S_c^* \ll 0$, $P \ll 1$.

Như vậy entropi là một trong 2 yếu tố (cùng với ΔH^*) quyết định tốc độ phản ứng. Ý nghĩa của vấn đề là ở chỗ phức hoạt động có độ tự do càng cao (entropi càng lớn) thì khả năng phản ứng của nó càng cao.

8.8. Sự phụ thuộc đẳng động học và hiệu ứng bù trừ

Trong chương I ta đã nói đến hiệu ứng bù trừ (hệ (5.7) biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính giữa $\ln k_o$ (k_o - thừa số trước hàm mũ) và năng lượng hoạt hóa E :

$$E = \alpha \ln k_o + \beta \tag{8.45}$$

Ở đây α và β là các hằng số đặc trưng cho các phản ứng so sánh.

Tương ứng với E và $\ln k_o$ là các đại lượng ΔH^* và ΔS^* trong phương trình (8.25), do đó ta có thể viết :

$$\Delta H^* = \alpha \Delta S^* + \beta \tag{8.46}$$

Hệ thức này còn được gọi là sự phụ thuộc đẳng động học. Ý nghĩa của tên gọi này sẽ được rõ hơn nếu ta so sánh (8.46) với hệ thức :

$$\Delta H^* = \Delta G^* + T\Delta S^* \tag{8.47}$$

Từ hệ thức (8.47) có thể suy ra rằng nếu trong dãy các phản ứng so sánh ta chọn được một nhiệt độ T_i sao cho ΔG^* của các phản ứng đó bằng nhau (cũng có nghĩa là hằng số tốc độ k_r của chúng bằng nhau) thì đường biểu diễn ΔH^* phụ thuộc ΔS^* sẽ là một đường thẳng có độ dốc bằng T_i. Nhiệt độ T_i mà tại đó ΔG^* hoặc k_r) của các phản ứng trùng nhau được gọi là *nhiệt độ đẳng động học* (cùng một tốc độ) (xem ví dụ 5 dưới đây).

8.9. Cách tính từ thực nghiệm các đại lượng ΔG_T^*, ΔH^* và ΔS_T^*

8.9.1. Các hệ thức cần thiết

Từ (8.25), bỏ qua thừa số $C_o^{\Delta n^*}$ ta được :

$$\frac{k_r}{T} = \frac{k}{h} . e^{\Delta S^*/R} . e^{-\Delta H^*/RT} \tag{8.48}$$

$$\lg\left(\frac{k_r}{T}\right) = \text{const} - \frac{\Delta H^*}{4,575T} \tag{8.49}$$

Từ (8.23) ta được :

$$\Delta G_T^* = RT\ln\frac{kT}{hk_r} = 4,575T\left[\lg\left(\frac{k}{h}\right) - \lg\left(\frac{k_r}{T}\right)\right] =$$

$$= 4,575T\left[\lg\frac{1,38 . 10^{-23}}{6,62 . 10^{-34}} - \lg\left(\frac{k_r}{T}\right)\right] = 4,575T\left[10,32 - \lg\frac{k_r}{T}\right] \tag{8.50}$$

Từ (8.24) ta được :

$$\Delta S_T^* = \frac{\Delta H^* - \Delta G_T^*}{T} \tag{8.51}$$

Cần lưu ý rằng ΔH^* không phụ thuộc nhiệt độ T trong khoảng cho sẵn, không phụ thuộc k_r, còn ΔG_T^* và ΔS_T^* phụ thuộc T và phụ thuộc k_r.

8.9.2. Các ví dụ

Ví dụ 3

Phản ứng giữa hiđrazin và malachit xanh là phản ứng lưỡng phân tử, hằng số tốc độ k_r ở các nhiệt độ khác nhau được ghi ở 2 cột đầu của bảng 8.2. Hãy tính các giá trị ΔH^*, ΔG_{298}^* và ΔS_{298}^* ở 25°C.

Lời giải.

Các số liệu cần cho tính toán được ghi ở bảng sau.

Bảng 8.2. ***Phản ứng giữa hiđrazin và malachit xanh (pH = 11 ; lực ion 1M (KCl) ; nồng độ malachit xanh 5.10^{-6} M).***

T, K	k_r, $l/mol^{-1} . ph^{-1}$	$1/T . 10^3$	k_r, $l/mol^{-1} . s^{-1}$	k_r/T	$\lg(k_r/T)$
280	1060	3,57	17,66	0,06	−1,22
287,8	1580	3,47	26,33	0,09	−1,04
296,8	2480	3,37	41,33	0,14	−0,85
303	3750	3,30	62,50	0,20	−0,69
311,4	4680	3,21	78,00	0,25	−0,60

a) Xác định ΔH^*

ΔH^* có thể xác định theo một trong 2 phương pháp, phương pháp đồ thị và phương pháp bình phương tối thiểu.

Phương pháp đồ thị.

Dựa vào biểu thức (8.49) dựng đồ thị $\lg\left(\frac{k_r}{T}\right)$ phụ thuộc 1/T (xem hình 8.7). Đường thẳng nhận được có độ dốc $tg\alpha = \frac{\Delta H^*}{4,575}$, từ đó tính được $\Delta H^* = 7900$ cal/mol.

Phương pháp bình phương tối thiểu.

Nếu đặt $x = 1/T$ và $y = \lg(k_r/T)$ thì hệ thức (8.49) có dạng (6.74) là một phương trình tuyến tính với các hệ số a_1 và a_o được tính theo (6.75) và (6.76). Theo số liệu ghi ở bảng 8.2 ta có :

$$n = 5$$

$$\sum x = 16,93.10^{-3} ; \qquad \sum y = -4,4$$

$$\sum x^2 = 57,3409.10^{-6} ; \qquad \sum xy = -15,0317.10^{-3}$$

$$a_1 = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{5(-15,0317.10^{-3}) + (16,92.10^{-3}).4,4}{5(57,3409.10^{-6}) - (16,92.10^{-3})^2} =$$

$$= -1,6993.10^{-3}$$

So sánh phương trình $y = a_o + a_1 x$ với (8. 49) ta có

$$\frac{\Delta H^*}{4,575} = a_1 = -1,6993.10^3 ; \qquad \Delta H^* = 7775 \text{cal/mol}$$

Ta có nhận xét phương pháp đồ thị cho kết quả không thật chính xác.

b) Xác định ΔG^*_{298}

Theo (8.50) ta có :

$$\Delta G^*_{298} = 4,575.298.\left(10,32 - \lg\frac{k_r}{298}\right)$$

giá trị $\lg\left(\frac{k_r}{298}\right)$ được tìm trên đồ thị (hình 8.7). Ứng với giá trị $\frac{1}{298}$ trên trục hoành ta tìm được

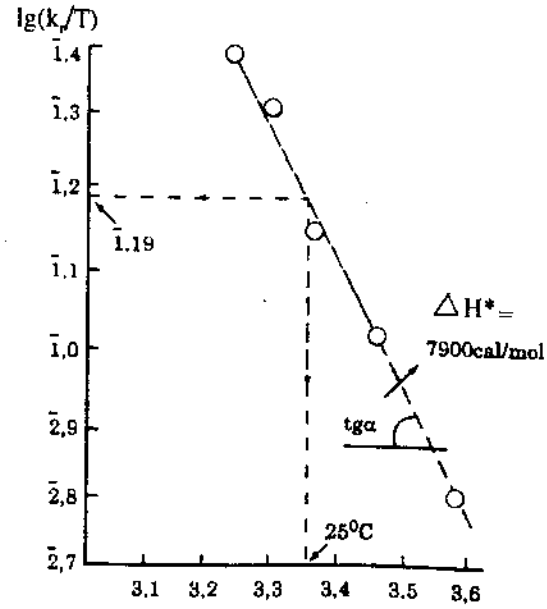
$$\lg\left(\frac{k_r}{298}\right) = -0,81 = \bar{1}, 19 = -0,81.$$

trên trục tung.

Vậy

$$\Delta G^*_{298} = 4,575.298(10,32 + 0,81) =$$

$$= 15174 \text{cal/mol.}$$



Hình 8.7.
Phương pháp xác định ΔH^* bằng đồ thị (công thức 8.49)

c) Xác định ΔS^*_{298}

Theo (8.51) ta có $\Delta S^*_{298} = \dfrac{\Delta H^* - \Delta G^*_{298}}{298} = \dfrac{7775 - 15174}{298} = -24{,}8 \text{ cal.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$

Ta có nhận xét $\Delta G^* > 0$ còn $\Delta S^* < 0$.

Ví dụ 4.

Cũng bài toán trên, nhưng nếu chuyển đơn vị nồng độ từ mol/l sang mol/cm^3 thì các giá trị ΔH^*, ΔG^* và ΔS^* sẽ thay đổi như thế nào ?

Lời giải.

$$k_r(l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) = k_r(1000\,cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) = 1000\,k_r(cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$$

Khi chuyển đơn vị nồng độ từ mol/l sang mol/cm^3 giá trị của k_r tăng 1000 lần. Điều này không ảnh hưởng đến ΔH^* (được xác định theo độ dốc của đường thẳng trên đồ thị 8.7) nhưng ảnh hưởng đến ΔG^* và ΔS^*. Thực vậy, vì k_r tăng 10^3 lần nên $\lg k_r$ tăng 3 đơn vị :

$$\lg\left(\frac{k_r}{298}\right) = -0{,}81 + 3 = 2{,}19, \text{ từ đó suy ra}$$

$$\Delta G^*_{298} = 4{,}575.298(10{,}32 - 2{,}19) = 11084 \text{ cal/mol.}$$

$$\Delta S^*_{298} = \frac{7750 - 11084}{298} = -11 cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

Ví dụ 5 :

Phản ứng bậc một phân hủy protein bằng kiềm được đặc trưng bằng các giá trị ΔH^* và ΔS^* hoạt hóa nêu ở bảng 8.3.

a) Hãy xác định hằng số k_r của các phản ứng ở 25°C.

b) Hãy xác định nhiệt độ đẳng động học T_i (tại đó hằng số k_r của các phản ứng so sánh đều bằng nhau).

Lời giải.

a) Áp dụng công thức :

$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^*_c/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT}$$

Thay T = 298 và các giá trị ΔS^*_c và ΔH^* đã cho ta tính được k_r ở 25°C (xem bảng 8.3).

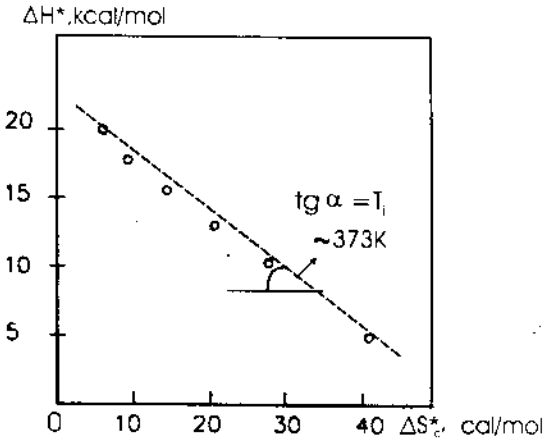
Bảng 8.3. ***Phân hủy protein bằng kiềm***

Protein	ΔH^*, kcal/mol	ΔS^*_c, đve	k_r, s^{-1} (25°C)
Oxi hemoglobin người	7,6	-39	$4{,}97.10^{-2}$
Oxi hemoglobin chuột	15,1	-17	$1{,}0.10^{-2}$
Hemoglobin chuột	12,2	-27	$8{,}61.10^{-3}$
Hemoglobin thỏ	16,9	-13	$3{,}31.10^{-3}$
Oxi hemoglobin bò	21	-6	$1{,}20.10^{-4}$
Oxi hemoglobin thỏ	18,5	-8	$3{,}02.10^{-3}$

b) Dựa vào công thức (8.47) dựng đồ thị ΔH^* phụ thuộc ΔS^* ta tính được T_i (hình 8.8). Kết quả tìm được $T_i = 100^0C$, có nghĩa là ở nhiệt độ này hằng số tốc độ phân hủy các protein khác nhau là như nhau.

Chú ý :

Trong trường hợp mà giữa ΔH^* và ΔS^* không có sự phụ thuộc tuyến tính, thì có nghĩa là giữa những phản ứng khảo sát không có hiệu ứng bù trừ (không có sự phụ thuộc đẳng động học). Hiệu ứng này thường gặp trong một kiểu phản ứng nhất định (ví dụ phản ứng thủy phân) của một dãy chất, trong đó các phân tử giống nhau về trung tâm phản ứng (ví dụ có nhóm COOH, nhóm NH_2) và chỉ khác nhau về cấu trúc ngoài trung tâm phản ứng (ví dụ khác nhau về nhóm thế).



Hình 8.8.
phân hủy protein. Phương pháp xác định nhiệt độ đẳng động học (T_i), công thức (8.47)

Từ hệ thức (8.11) ta thấy thuyết phức hoạt động về nguyên tắc tính được tốc độ phản ứng nếu biết bề mặt thế năng và cấu trúc của các phân tử và phức hoạt động mà không cần dựa vào thực nghiệm. Vì vậy thuyết phức hoạt động (trạng thái chuyển tiếp) còn được gọi là *thuyết tốc độ tuyệt đối*.

Tuy nhiên trong thực tế việc tính toán thuần túy lí thuyết (tuyệt đối) gặp hai khó khăn.

Một là để xây dựng được bề mặt thế năng cần giải được phương trình Schrödinger cho hệ nhiều hạt. Đây là một việc khó chưa vượt qua được, do đó để có giá trị năng lượng hoạt hóa vẫn phải dựa vào thực nghiệm.

Hai là để tính được tổng trạng thái q^* trong (8.11) cần biết cấu trúc của phức hoạt động, mà cấu trúc của phức này thường chỉ là giả thiết, do đó các hằng số phân tử của phức (cấu hình, độ dài liên kết, tần số dao động, v.v...) cần để tính toán cũng chỉ là những giả thiết gần đúng khác nhau.

Ngoài ra việc đánh giá hệ số đi qua χ cũng khó khăn.

Vì vậy ưu điểm của thuyết phức hoạt động là nó cho phép giải thích định tính nhiều khía cạnh của phản ứng cơ bản, còn nhược điểm thì vẫn là còn ít hiệu lực định lượng trong việc tính toán đối với các phản ứng cụ thể. Chính vì vậy cả hai thuyết va chạm và phức hoạt động là bổ sung cho nhau, và được xem như hai phương pháp thường được áp dụng đồng thời khi xem xét các phản ứng cụ thể.

§9. PHẢN ỨNG ĐƠN PHÂN TỬ

Phản ứng đơn phân tử là phản ứng mà trong phức hoạt động chỉ có mặt một phân tử của chất phản ứng. Thông thường đó là các phản ứng phân hủy, phản ứng đồng phân hóa.

Phản ứng đơn phân tử có thể khảo sát theo thuyết va chạm hoặc thuyết phức hoạt động.

Theo quan điểm của thuyết va chạm, đối với những phản ứng hóa học đòi hỏi năng lượng hoạt hóa, nếu các phân tử phản ứng không được cung cấp năng lượng bằng các nguồn phi nhiệt (ví dụ bằng tia bức xạ) thì năng lượng đó chỉ có thể tích lũy bằng con đường va chạm phân tử, trong đó nhiệt năng chuyển thành năng lượng dao động của phân tử. Chính sự có mặt của giai đoạn va chạm làm cho lí thuyết phản ứng đơn phân tử trở nên phức tạp.

Quan niệm về phương thức hoạt hóa phân tử bằng sự va chạm lưỡng phân tử đối với phản ứng đơn phân tử được Lindemann đề ra đầu tiên năm 1922 và sau đó được phát triển trong các công trình của Hinshelwood (1926), Rice, Ramsperger (1927–1928), Kassel (1928–1932), Landau (1936), Slater (1939–1953) và những người khác.

Dưới đây trình bày một số thuyết phản ứng đơn phân tử.

9.1. Thuyết Lindemann

Quan niệm cơ bản của Lindemann là sự hoạt hóa trong phản ứng đơn phân tử được thực hiện bằng sự va chạm lưỡng phân tử. Phản ứng đơn phân tử được hình dung xảy ra qua các giai đoạn cơ bản sau đây :

1) $A + A \xrightarrow{k_1} A^* + A$

2) $A^* + A \xrightarrow{k_2} A + A$

3) $A^* \xrightarrow{k_3}$ sản phẩm

Trong sơ đồ này A là phân tử chất phản ứng, A^* là phân tử được hoạt hóa, k_1, k_2, k_3 tương ứng là hằng số tốc độ các quá trình hoạt hóa (quá trình 1), giải hoạt (quá trình 2) và phản ứng (quá trình 3).

Xuất phát từ sơ đồ trên đây và áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định đối với A^* ta có

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A^2] - k_2[A][A^*] - k_3[A^*] = 0$$

hoặc
$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3} \qquad (9.1)$$

từ đó suy ra tốc độ phản ứng :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3[A]^2}{k_1[A] + k_3} \qquad (9.2)$$

Xét hai trường hợp giới hạn sau đây :

Ở áp suất lớn, khi $k_2 [A] \gg k_3$ biểu thức (9.2) trở thành :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2}[A] = k_\infty[A] \qquad (9.3)$$

nghĩa là phản ứng tuân theo quy luật bậc một, với hằng số tốc độ

$$k_\infty = \frac{k_1 k_3}{k_2} \qquad (9.4)$$

Ở áp suất bé, khi k_2 [A] << k_3, biểu thức (9.2) trở thành :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_T[A]^2 \qquad (9.5)$$

nghĩa là phản ứng tuân theo quy luật bậc hai.

Như vậy thuyết Lindemann thành công trong việc giải thích một đặc điểm quan trọng của phản ứng đơn phân tử : ở áp suất lớn phản ứng là bậc một, còn ở áp suất bé phản ứng là bậc hai.

Tuy nhiên thành công này chỉ là về mặt định tính, còn về mặt định lượng thuyết Lindemann gặp một số khó khăn không thể vượt qua được.

Khó khăn thứ nhất : thuyết này không giải thích được tại sao tốc độ phản ứng đơn phân tử thường lớn hơn nhiều so với tốc độ hoạt hóa tính theo thuyết va chạm. Lấy ví dụ phản ứng phân hủy etyl clorua. Bằng thực nghiệm người ta xác định được tốc độ phản ứng đó ở nhiệt độ 750 K và nồng độ etyl clorua 2,14. 10^{-6} mol. cm^{-3} là :

$$W = k_0 . e^{-E/RT} . C = 3,9 . 10^{14} . e^{-60800/(2.750)} . 2,14 . 10^{-6}$$

$$= 15,8.10^{-10} mol.cm^{-3}.s^{-1}$$

Mặt khác, nếu áp dụng hệ thức (7.15') để tính tốc độ hoạt hóa etyl clorua (giai đoạn 1 trong sơ đồ Lindemann) ta có :

$$W^* = k . C^2 = 4N_0 d^2 \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2} . e^{-E/RT} . C^2 \qquad (9.6)$$

Đối với phân tử etyl clorua d = 5 . 10^{-8} cm, M = 68, nên.

$$W^* = 4 . 6,02 . 10^{23} . 25 . 10^{-16} \left(\frac{3,14 . 8,3 . 10^7 . 750}{68}\right)^{1/2} . e^{-60800/2.750} . (2,14 . 10^{-6})^2$$

$$= 2,84.10^{15} mol.cm^{-3}.s^{-1}.$$

Như vậy tốc độ phản ứng etyl clorua lớn hơn tốc độ hoạt hóa nó khoảng $\frac{15,8 . 10^{-10}}{2,84 . 10^{-15}} \approx 10^6$ lần, điều này không cho phép vì W chỉ có thể bé hơn hoặc bằng W^*

Kết quả tương tự cũng nhận được đối với các phản ứng đơn phân tử khác.

Khó khăn thứ hai của thuyết Lindemann như sau ;

Nếu gọi k là tốc độ riêng, nghĩa là tốc độ phản ứng quy về một phân tử, thì từ phương trình (9.2) ta có :

$$k = -\frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2[A] + k_3} \qquad (9.7)$$

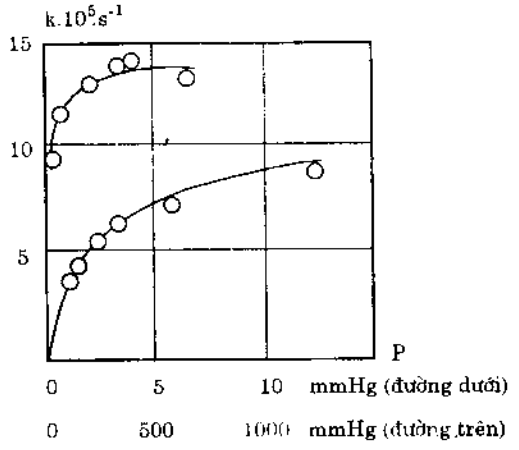
Chia tử số và mẫu số cho k_2 [A] và lưu ý (9.4) ta được :

$$k = \frac{k_\infty}{1 + \frac{k_3}{k_2[A]}} \qquad (9.8)$$

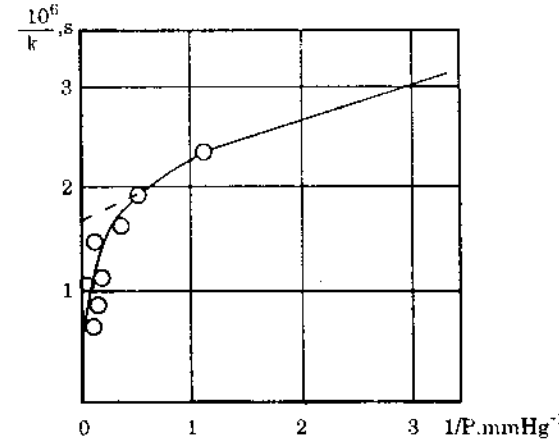
hoặc

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{1}{k_1[A]} \qquad (9.9)$$

Sự phụ thuộc của tốc độ riêng k vào nồng độ chất phản ứng (hoặc áp suất) theo phương trình (9.8) được trình bày trên hình 9.1.



Hình 9.1.
Sự phụ thuộc tốc độ riêng (k) của phản ứng phân hủy đơn phân tử azometan $CH_3NNCH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$ vào áp suất ở 290° C



Hình 9.2.
Dữ kiện từ hình 9.1 trong tọa độ $\frac{10^6}{k}, \frac{1}{P}$

Sự phụ thuộc này phù hợp với thực nghiệm ở chỗ khi tăng áp suất, tốc độ riêng của phản ứng đơn phân tử tăng đến một giới hạn nhất định (k_∞).

Tuy nhiên nếu biểu diễn sự phụ thuộc của 1/k vào 1/A theo phương trình (9.9) đường biểu diễn là một đường thẳng, trong khi đó kết quả thực nghiệm cho ta một đường cong ở vùng áp suất lớn (hình 9.2). Nói cách khác, khó khăn thứ hai của thuyết Lindemann là nó không giải thích được sự tăng lên quá nhanh của tốc độ riêng của phản ứng so với lí thuyết khi tăng áp suất.

Những khó khăn này được giải quyết trong các thuyết trình bày dưới đây.

9.2 Thuyết Hinshelwood

Thuyết Hinshelwood đã khắc phục được khó khăn thứ nhất của thuyết Lindemann ở mức độ nhất định.

Theo Hinshelwood, việc áp dụng công thức (9.6) để tính tốc độ hoạt hóa chỉ đúng đối với phân tử hai nguyên tử. Khi tính tốc độ hoạt hóa của những phân tử phức tạp gồm nhiều bậc tự do dao động phải kể đến sự tham gia của các bậc tự do dao động vào việc hoạt hóa phân tử.

Theo lí thuyết thống kê, đối với phân tử gồm s bậc tự do dao động thì tỉ lệ các phân tử có năng lượng nằm trong khoảng E, E + dE được biểu diễn bởi hệ thức :

$$\frac{dn}{n} = \frac{E^{s-1} \cdot e^{-E/RT} dE}{(s-1)!(RT)^s} \qquad (9.10)$$

(Xem hệ thức 51. 59, Hóa lí tập II).

Lấy tích phân của biểu thức (9.10) từ $E = E_o$ (năng lượng hoạt hóa) đến $E = \infty$, ta tìm được số phân tử hoạt hóa n^* :

$$n^* = \frac{n}{(s-1)!(RT)^s} \int_{E_o}^{\infty} E^{s-1} e^{-E/RT} dE$$

$$= ne^{-E_o/RT}\left[\frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{E_o}{RT}\right)^{s-1} + \frac{1}{(s-2)!}\left(\frac{E_o}{RT}\right)^{s-2} + \ldots + \frac{E_o}{RT} + 1\right]$$

Vì $\frac{E_o}{RT} \gg 1$ nên chỉ cần lấy số hạng đầu trong dấu ngoặc, ta có :

$$\frac{n^*}{n} = \frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{E_o}{RT}\right)^{s-1} e^{-E_o/RT} \qquad (9.11)$$

So sánh biểu thức (9.11) với quy luật phân bố Boltzmann

$$\frac{n^*}{n} = e^{-E_o/RT}$$

ta thấy rằng việc kể đến số bậc tự do dao động trong phân tử đã làm cho số phân tử hoạt hóa tăng lên $f = \frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{E_o}{RT}\right)^{s-1}$ lần. Giá trị của f khi s tăng dần như sau :

s	1	2	3	4	5	6
$f = \frac{(E_o/RT)^{s-1}}{(s-1)!}$	1	40,8	83,2	$1,13.10^4$	$1,15.10^5$	$9,6.10^5$

Như vậy nếu chấp nhận s = 6 thì tốc độ hoạt hóa etyl clorua được nhân lên khoảng 10^6 lần, phù hợp với giá trị thực nghiệm. Đó là ưu điểm của thuyết Hinshelwood.

Tuy nhiên nếu chú ý rằng phân tử etyl clorua chứa 8 nguyên tử, do đó có 3.8 - 6 = 18 bậc tự do dao động, thì việc chọn s = 6 là tùy tiện. Sự không phù hợp này có thể giải thích là không phải tất cả các bậc tự do dao động đều tham gia vào việc tích lũy năng lượng. Giá trị s được chọn để phù hợp với thực nghiệm thông thường chỉ vào khoảng một nửa tổng số bậc tự do dao động của phân tử.

9.3. Thuyết Kassel

Thuyết Kassel đã khắc phục khó khăn thứ hai của thuyết Lindemann.

Trong thuyết Hinshelwood phân tử được xem là hoạt động nếu nó tích lũy được năng lượng $E \geq E_o$.

Điểm khác nhau căn bản giữa thuyết Hinshelwood và các thuyết được xây dựng về sau là ở chỗ theo các thuyết này, phân tử hoạt hóa không phải là bất kì phân tử nào có năng lượng $E \geq E_o$, mà là phân tử trong đó một lượng năng lượng xác định được tập trung tại liên kết bị đứt. Như vậy bài toán quy về việc tìm xác suất tập trung năng lượng, vốn được phân bố trên nhiều bậc tự do, về một bậc. Trong thuyết Kassel bài toán này được giải quyết như sau :

Phân tử được xem như tập hợp của s dao động tử có tần số dao động ν giống nhau. Mỗi dao động tử có thể chứa năng lượng bằng một số nguyên lần lượng tử $h\nu$. Giả thiết phân tử có năng lượng $E = ih\nu$, và giả thiết năng lượng hoạt hóa $E_o = mh\nu$ ($E \geq E_o$). Phân tử trở nên hoạt động khi năng lượng $E_o = mh\nu$ được tập trung tại một dao động tử. Như vậy phải tìm xác suất của sự phân bố, trong đó m lượng tử tập trung tại một dao động tử, còn i - m lượng tử tập trung tại s - 1 dao động tử còn lại.

Gọi g_i là số cách sắp xếp i lượng tử trên s dao động tử. Theo cách tính đã trình bày ở §52, Hóa lí tập II, số cách sắp xếp đó bằng số hoán vị i + s - 1 vật, nghĩa là bằng (i + s - 1)!, tuy nhiên vì tính không phân biệt của các lượng tử cũng như của các dao động tử, cho nên

$$g_i = \frac{(i+s-1)!}{i!(s-1)!}$$

Tương tự như vậy, gọi g_{i-m} là số cách sắp xếp i lượng tử trên s dao động tử, trong đó m lượng tử được tập trung tại một dao động tử. Theo lí thuyết xác suất

$$g_{i-m} = \frac{(i-m+s-1)!}{(i-m)!(s-1)!}$$

Xác suất của sự phân bố, trong đó m lượng tử tập trung tại một dao động tử, còn i - m lượng tử tập trung tại s - 1 dao động tử còn lại, sẽ bằng tỉ số

$$\frac{g_{i-m}}{g_i} = \frac{(i-m+s-1)!i!}{(i-m)!(i+s-1)!} \qquad (9.12)$$

Kassel giả thiết rằng hằng số phân hủy k_i của phân tử có năng lượng $E = ih\nu$ tỉ lệ với xác suất tập trung năng lượng tại một liên kết, nghĩa là

$$k_i = \frac{B(i-m+s-1)!i!}{(i-m)!(i+s-1)!} \qquad (9.13)$$

trong đó B là hệ số tỉ lệ đặc trưng cho tốc độ truyền năng lượng giữa các dao động tử. Vì $(i-m+s-1)! = (i-m)!(i-m+1)(i-m+2)\ldots(i-m+s-1)$ và $(i+s-1)! = i!(i+1)(i+2)\ldots(i+s-1)$, cho nên khi i rất lớn, hệ thức (9.13) biến thành

$$k_i = B\left(\frac{i-m}{i}\right)^{s-1} = B\left(\frac{E-E_o}{E}\right)^{s-1} \qquad (9.14)$$

$(E = ih\nu,\ E_o = mh\nu)$

Ý nghĩa của biểu thức (9.14) là ở chỗ phân tử tích lũy được càng nhiều năng lượng thì tốc độ phân hủy của nó càng lớn.

Ở áp suất càng cao các phân tử va chạm nhau càng mạnh, vì vậy tỉ lệ tương đối các phân tử có năng lượng cao càng lớn và khả năng phân hủy phân tử cũng càng lớn. Điều đó giải thích vì sao có sự tăng lên "bất thường" của tốc độ riêng của phản ứng so với phương trình (9.9) khi tăng áp suất (xem hình 9.2).

Trên đây là một số thuyết phản ứng đơn phân tử. Khi đối chiếu các thuyết đó với thực nghiệm, cần lưu ý đến tính hạn chế về độ chính xác của nhiều số liệu thực nghiệm, cũng như về sự gần đúng của các thuyết dựa trên những giả thiết khác nhau. Trong thuyết Hinshelwood đó là giả thiết về sự không phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng vào năng lượng của các phân tử hoạt động. Trong thuyết Kassel đó là giả thiết về sự đồng nhất của tần số dao động của các dao động tử. Các thuyết nói chung đều mặc nhiên chấp nhận giả thiết về tính điều hòa của các dao động tử và về sự phân bố cân bằng Maxwell Boltzmann trong hệ phản ứng.

9.4. Các số liệu thực nghiệm về phản ứng đơn phân tử

9.4.1. Thừa số k_o

Theo định luật Arrhenius hằng số tốc độ phản ứng có dạng :

$$k = k_o e^{-E/RT} \qquad (9.15)$$

Đối với phản ứng đơn phân tử, thông thường $k_o \approx 10^{13}s^{-1}$. Để chứng minh điều này, áp dụng thuyết phức hoạt động đối với phản ứng đơn phân tử ta có :

$$k_o = \frac{kT}{h}\frac{q^*}{q} = \frac{kT}{h}\frac{1}{q_{dd}} \qquad (9.16)$$

Trong phản ứng đơn phân tử, cấu trúc của phân tử ban đầu và phức hoạt động gần giống nhau, tổng trạng thái của các bậc tự do tương ứng cũng xấp xỉ nhau, do đó trong biểu thức (9.16) chúng giản ước lẫn nhau, chỉ trừ một bậc tự do dao động có mặt trong phân tử nhưng bị cấm đối với phức hoạt động.

Giá trị q_{dd} được tính theo biểu thức (54.41), Hóa lí tập II. Nếu $h\nu \gg kT$ $q_{dd} \approx 1$, khi đó

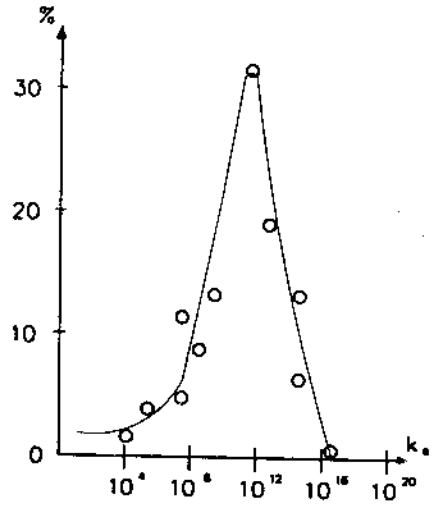
$$k_o = \frac{kT}{h} = \frac{1{,}38.10^{-23}T}{6{,}62.10^{-34}} \approx 2.10^{10}T$$

Cho T = 500K ta được $k_o \approx 10^{13}s^{-1}$.

Nếu cho $kT \gg h\nu$ thì $q_{dd} = kT/h\nu$.

Khi đó : $k_o = \nu = 10^{12} \div 10^{14}s^{-1}$ (giá trị phổ biến của tần số dao động).

Trong thực tế giá trị k_o của một số phản ứng đơn phân tử có thể sai lệch khỏi giá trị 10^{13} thường gặp. Chẳng hạn khi tập hợp 100 phản ứng đơn phân tử người ta thấy 60% số phản ứng có $k_o = 10^{12} - 10^{14}s^{-1}$, nhưng cũng có những phản ứng có k_o rất thấp (10^4s^{-1}) hoặc rất cao ($10^{17}s^{-1}$) (xem hình 9.3).

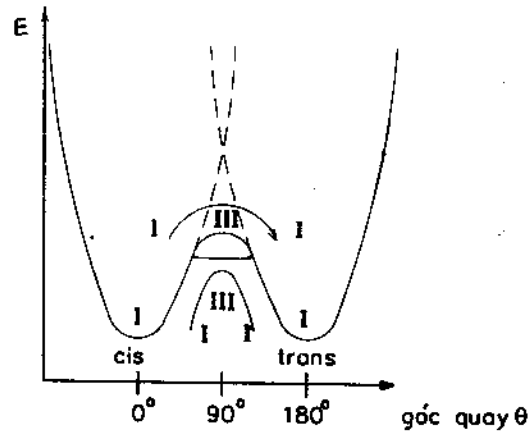


Hình 9.3.
Tỉ lệ tương đối các phản ứng đơn phân tử phân bố theo giá trị thừa số trước hàm mũ

Trường hợp k_o lớn thường là liên quan đến việc tăng entropi trong quá trình hình thành phức hoạt động. Ví dụ khi phân hủy diazometan ở 600K người ta thấy $k_o = 10^{16}s^{-1}$. Giá trị này có thể thu được nếu chấp nhận $\Delta S^* = 10{,}8$ cal.K^{-1}.mol^{-1}. Thực vậy, theo biểu thức (8.40) ta có :

$$k_o = \frac{kT}{h} e \,.\, e^{-\Delta S^*/R} = \frac{1{,}38.10^{-23} \,.\, 600}{6{,}62.10^{-34}} \,.\, 2{,}7 \,.\, e^{5.4} \approx 10^{16}s^{-1}$$

Không loại trừ khả năng, trong một số trường hợp, phản ứng có giá trị k_o lớn, về thực chất xảy ra theo cơ chế dây chuyền, còn quy luật đơn phân tử nhận được chỉ là biểu kiến. Đặc điểm này là khá phổ biến đối với các phản ứng dây chuyền.

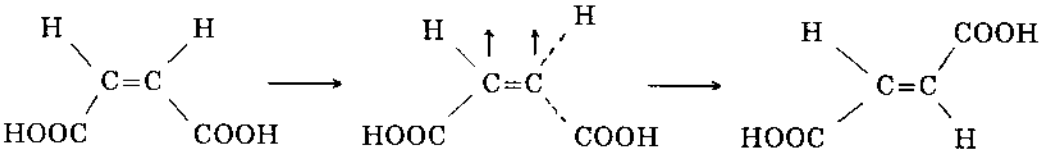


Hình 9.4
Hai con đường của phản ứng đồng phân hóa cis-trans : bảo toàn độ bội (I → I) và thay đổi độ bội (I → III → I)

Trường hợp k_o nhận giá trị thấp dễ giải thích hơn. Nếu k_o rất thấp thì chắc chắn phản ứng xảy ra không đoạn nhiệt (thay đổi trạng thái electron).

Một ví dụ. Khi đồng phân hóa cis-trans các dẫn xuất của etilen người ta phân biệt được 2 nhóm phản ứng : 1 nhóm được đặc trưng bởi giá trị k_o thấp ($10^4 \div 10^5$)s^{-1} và năng lượng hoạt hóa thấp, còn 1 nhóm được đặc trưng bởi giá trị k_o cỡ $10^{13}s^{-1}$ và năng lượng hoạt hóa cao hơn. Đường phản ứng trong 2 trường hợp có thể hình dung qua sơ đồ vẽ trên hình (9.4).

Ví dụ về nhóm thứ nhất là phản ứng đồng phân hóa axit maleic $k_o = 1{,}7.10^4 s^{-1}$), E = 15,8 kcal/mol) xảy ra theo cơ chế thay đổi độ bội :

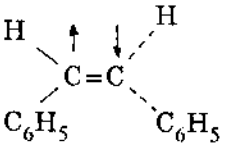


(I) (III) (I)

($\theta = 0^o$, cis) ($\theta = 90^o$, phức hoạt động) ($\theta = 180^o$, trans)

trong đó θ là góc quay của một nửa phân tử xung quanh liên kết C-C. Phân tử ở dạng cis hoặc trans, nằm ở trạng thái cơ bản I (singlet), còn phức hoạt động ứng với góc quay $\theta = 90^o$ nằm ở trạng thái kích thích III (triplet). Hai mũi tên ở 2 nguyên tử cacbon kí hiệu 2 electron có spin cùng chiều. Việc chuyển từ trạng thái singlet sang triplet (thay đổi độ bội) là khó khăn, vì vậy phản ứng đặc trưng bằng giá trị k_o thấp, mặt khác theo hình vẽ, con đường I → III → I cũng đặc trưng bằng hàng rào năng lượng thấp.

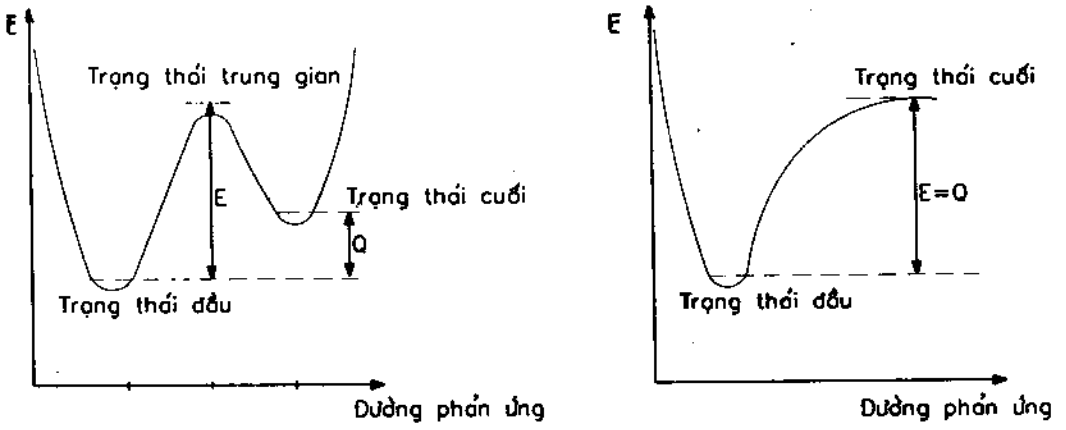
Ví dụ về nhóm thứ hai là phản ứng đồng phân hóa stinben ($k_o = 6.10^{12} s^{-1}$, E = 43kcal/mol), ở đây phức hoạt động nằm ở trạng thái singlet :



Vì sự chuyển hóa singlet – singlet xảy ra dễ dàng, cho nên phản ứng đặc trưng bằng giá trị k_o cao. Đồng thời theo hình 9.4 con đường I → I phải vượt qua hàng rào năng lượng cao hơn.

9.4.2. Năng lượng hoạt hóa và nhiệt phản ứng

Xét về quan hệ giữa năng lượng hoạt hóa E và nhiệt phản ứng Q có thể chia các phản ứng đơn phân tử thành 2 loại, một loại gồm những phản ứng có E và Q khác nhau, và một loại gồm những phản ứng có E = Q. Đường phản ứng trong hai trường hợp này được biểu diễn trên hình 9.5.



Hình 9.5
Đường phản ứng đơn phân tử khi E > Q (a) và khi E = Q(b)

Ví dụ về loại phản ứng có E ≠ Q là các phản ứng đồng phân hóa cis-trans, trong đó năng lượng hoạt hóa cỡ hàng chục kcal/mol còn nhiệt phản ứng chỉ cỡ vài kcal/mol, các phản ứng phân hủy đơn phân tử tạo thành sản phẩm bền, ví dụ phản ứng phân hủy etyl bromua

$$C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_4 + HBr \; ; \; E = 53{,}7\text{kcal/mol}, \; Q = 16{,}8\text{kcal/mol} \; ,$$

phản ứng phân hủy nitơ (II) oxit :

$$N_2O \longrightarrow N_2 + O \; ; \; E = 60\text{kcal/mol}, \; Q = 38{,}8\text{kcal/mol}$$

Loại thứ hai chủ yếu bao gồm các phản ứng phân hủy nhiệt tạo thành gốc tự do, trong đó năng lượng hoạt hóa bằng năng lượng đứt liên kết (xem các ví dụ ở bảng 9.1).

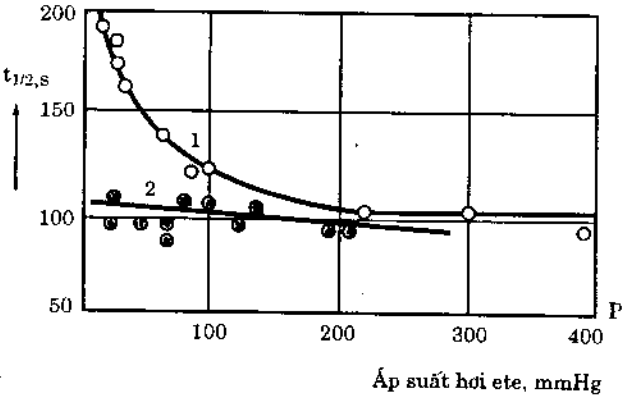
Bảng 9.1. ***Năng lượng hoạt hóa của một số phản ứng phân hủy đơn phân tử và năng lượng đứt liên kết tương ứng.***

Hợp chất	E, kcal/mol	Liên kết bị đứt	Năng lượng liên kết, kcal/mol
Etyl iođua	51,5	$C_2H_5 - I$	50,2 ± 1
Allyl clorua	59,3	$C_3H_5 - Cl$	58 ± 2
Etyl benzen	63 ± 1,5	$C_6H_5CH_2 - CH_3$	62,3 ± 2,3
Benzyl bromua	50,5 ± 2	$C_6H_5CH_2 - Br$	48,5 ± 4
Điaxetyl	60	$CH_3CO - COCH_3$	58
Propilen	78	$CH_2 = CHCH_2 - H$	77

9.4.3. Ảnh hưởng của tạp chất

Tạp chất có thể ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng đơn phân tử. Ảnh hưởng này có thể gây ra bởi hai nguyên nhân. Một là tạp chất tham gia vào quá trình va chạm lưỡng phân tử, qua đó phân tử chất phản ứng được hoạt hóa. Ví dụ ảnh hưởng của hiđro đến tốc độ phản ứng phân hủy ete etylic được minh họa trên hình 9.6.

Đường 1 ứng với các thí nghiệm khi không có hiđro. Ở áp suất lớn phản ứng tuân theo quy luật bậc một, thời gian bán hủy là hằng số. Ở áp suất bé, phản ứng trở thành bậc hai, thời gian bán hủy tăng khi áp suất giảm. Đường 2 là trường hợp thí nghiệm khi có hiđro. Sự có mặt của 400mmHg hiđro làm cho quá trình hoạt hóa trở nên nhanh dù khi áp suất hơi của ete bé, trong điều kiện đó phản ứng luôn luôn là bậc một và không phụ thuộc áp suất.



Hình 9.6.
Phản ứng phân hủy ete etylic ; thời gian bán hủy phụ thuộc áp suất hơi ete ; đường 1 – thí nghiệm khi không có H_2 ; đường 2 – thí nghiệm khi có H_2 (400mmHg)

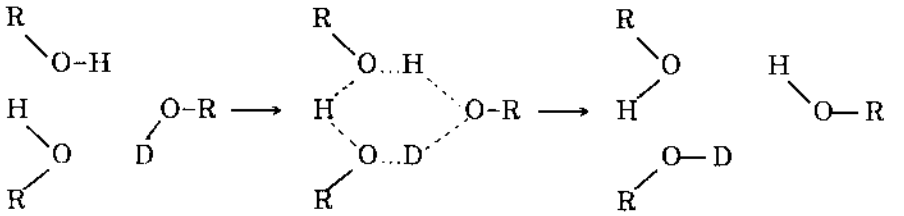
Tạp chất cũng có thể tham gia phản ứng hóa học. Ví dụ điển hình là ảnh hưởng của brom hoặc iot đến sự phân hủy N_2O. Phương trình tốc độ trong trường hợp này có dạng :

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = k[N_2O][X_2]^{1/2}$$

trong đó $[X_2]$ là nồng độ halogen. Tốc độ phản ứng khi có mặt halogen tăng khoảng 250 lần so với tốc độ phân hủy N_2O tinh khiết ; halogen không bị tiêu hao trong phản ứng, điều đó chứng tỏ nó đóng vai trò chất xúc tác.

§10. PHẢN ỨNG TAM PHÂN TỬ

Trong số các phản ứng tam phân tử xảy ra trong pha khí có hai loại phản ứng điển hình là phản ứng trao đổi, ví dụ trao đổi đồng vị và phản ứng tái kết hợp gốc tự do và kết hợp nối đôi, thực hiện theo cơ chế va chạm với tiểu phân thứ ba. Sự khác nhau giữa phản ứng trao đổi với phản ứng tái kết hợp và kết hợp là ở chỗ trong phản ứng đầu, sự tái phân bố các liên kết được thực hiện đồng thời trong cả 3 phân tử va chạm, ví dụ phản ứng trao đổi đồng vị hidro có thể hình dung như sau :



Trong phản ứng tái kết hợp gốc tự do và kết hợp nối đôi chỉ có 2 tiểu phân phản ứng với nhau, còn tiểu phân thứ ba M đóng vai trò nhận năng lượng dư để làm bền phân tử được hình thành, chứ không biến đổi về hóa học. Ví dụ phản ứng tái kết hợp iot xảy ra như sau :

$$I + I + M \rightarrow I_2 + M, \qquad M = C_6H_6,\ H_2O,\ CO_2\ \ldots$$

Cũng như đối với phản ứng lưỡng phân tử, phản ứng tam phân tử có thể khảo sát theo thuyết va chạm hoặc phức hoạt động.

10.1. Áp dụng thuyết va chạm

Để tính tốc độ phản ứng tam phân tử cần biết tần số va chạm đồng thời giữa 3 phân tử A, B và C. Cách tính tần số va chạm ba như sau. Trước hết tính tần số va chạm đôi giữa 2 phân tử, ví dụ A và B để hình thành phức không bền A.B, sau đó tính tiếp tần số va chạm giữa phức đó với phân tử thứ ba C ta được tần số va chạm ba giữa 3 phân tử A, B và C.

Giả thiết n_A, n_B, n_C là nồng độ (phân tử/cm^3), m_A, m_B, m_C là khối lượng của 3 phân tử A, B và C. Kí hiệu tần số va chạm đôi từng cặp một trong $1cm^3$ và 1 giây là $Z_{A.B}$, $Z_{B.C}$, $Z_{A.C}$ và nồng độ phức không bền tương ứng là $n_{A.B}$, $n_{B.C}$, $n_{A.C}$.

Đối với phức A.B ta có :

$$Z_{A.B} = Z^o_{A.B}\, n_A\, n_B \qquad \text{với} \quad Z^o_{A.B} = \sigma_{A.B}\left(\frac{8kT}{\pi \mu_{A.B}}\right)^{1/2},$$

trong đó $\sigma_{A.B} = \pi (r_A + r_B)^2$ và $\mu_{AB} = \dfrac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

(r_A và r_B – bán kính phân tử A và B).

Giả thiết thời gian sống trung bình của phức đó là $\tau_{A.B}$, áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định, ta có :

$$\frac{dn_{A.B}}{dt} = Z^o_{A.B}\, n_A\, n_B - \frac{n_{A.B}}{\tau_{A.B}} = 0$$

từ đó rút ra $n_{A.B} = Z^o_{A.B}\, \tau_{A.B}\, n_A\, n_B$

Biểu thức tương tự cũng thu được đối với phức B.C và A.C, nghĩa là

$$n_{B.C} = Z^o_{B.C}\, \tau_{B.C}\, n_B\, n_C$$

$$n_{A.C} = Z^o_{A.C}\, \tau_{A.C}\, n_A\, n_C$$

Số va chạm giữa mỗi loại phức với phân tử thứ ba trong 1 cm^3 và 1 giây bằng :

A.B + C : $Z^o_{A.B.C}\, n_{A.B}\, n_C$

B.C + A : $Z^o_{B.C.A}\, n_{B.C}\, n_A$

A.C + B : $Z^o_{A.C.B}\, n_{A.C}\, n_B$

Ở đây $Z^o_{A.B.C} = \sigma_{A.B.C} \left(\dfrac{8kT}{\pi \mu_{A.B.C}}\right)^{1/2}$

Biểu thức tương tự có thể viết đối với $Z^o_{B.C.A}$ và $Z^o_{A.C.B}$ Trong các biểu thức đó, các đại lượng $\sigma_{A.B.C}$, $\mu_{A.B.C}$ v.v... tương ứng bằng

$$\sigma_{A.B.C} = \pi (r_{A.B} + r_C)^2, \qquad \mu_{A.B.C} = \frac{(m_A + m_B) m_C}{m_A + m_B + m_C} \text{ v.v...},$$

trong đó $r_{A.B}$ là bán kính phức A.B.

Tổng số va chạm ba sẽ là :

$$Z_3 = Z^o_{A.B.C}\, n_{A.B}\, n_C + Z^o_{B.C.A}\, n_{B.C}\, n_A + Z^o_{A.C.B}\, n_{A.C}\, n_B.$$

Thay các giá trị $n_{A.B}$, $n_{B.C}$, $n_{A.C}$ vào đây, sau vài tính toán đơn giản ta rút ra :

$$Z_3 = 8\pi kT \left(\frac{m_A + m_B + m_C}{m_A\, m_B\, m_C}\right)^{1/2} \left\{(r_A + r_B)^2 (r_{A.B} + r_C)^2\, \tau_{A.B} + \right.$$

$$\left. + (r_B + r_C)^2 (r_{B.C} + r_A)^2\, \tau_{B.C} + (r_A + r_C)^2 (r_{A.C} + r_B)^2\, \tau_{A.C}\right\} n_A\, n_B\, n_C$$

Nếu chấp nhận $m_A = m_B = m_C = M/N_o$ (M – khối lượng phân tử trung bình, N_o – số Avogadro) ; $\tau_{A.B} = \tau_{B.C} = \tau_{A.C} = \tau$; $r_A = r_B = r_C = d/2$; $r_{A.B} = r_{B.C} = r_{A.C} = d$ (d – đường kính trung bình, thì đại lượng Z^o_3 trong biểu thức $Z_3 = Z^o_3\, n_A n_B n_C$ bằng

$$Z^o_3 = 54{,}3^{1/2} \frac{\pi RT}{M} d^4 \tau \qquad (10.1)$$

và hằng số tốc độ phản ứng tam phân tử sẽ là $k_3 = PZ_3^o . e^{-E/RT}$ (10.2)

(E – năng lượng hoạt hóa, P – thừa số định hướng, Z_3^o – thừa số tần số va chạm tam phân tử).

Ta thử xác định cỡ đại lượng Z_3^o ; Nếu phân tử là đơn nguyên tử thì thời gian sống của phức hai nguyên tử bằng thời gian mà nguyên tử này ở cạnh nguyên tử kia khi chúng chuyển động tự do, nghĩa là $\tau = d/v$, trong đó v – tốc độ tương đối trung bình của tiểu phân. Cho $d = 3.10^{-8}$cm, $v = 5.10^4$cm/s, M = 30, từ biểu thức (10.1) nếu thay T = 300K ta nhận được :

$$Z_3^o = 1{,}2.10^{-31}\,cm^6 . ph^{-2} . s^{-1} = 4{,}4 . 10^{16}\,cm^6 . mol^{-2} . s^{-1}.$$

Cũng với các giá trị d, M và T đó, nếu là va chạm lưỡng phân tử thì thừa số tần số va chạm lưỡng phân tử là :

$$Z_2^o = d^2 \left(\frac{8\pi RT}{M/2}\right)^{1/2} = 1{,}8.10^{-10}\,cm^3 . ph^{-1} . s^{-1}.$$

Như vậy tỉ lệ số va chạm ba và va chạm đôi là :

$$\frac{Z_3}{Z_2} = \frac{Z_3^o n^3}{Z_2^o n^2} = \frac{2}{3} 10^{-21} n \qquad (10.3)$$

Đối với khí lí tưởng ta có PV = mRT = nkT viết cho m mol hoặc n phân tử.

Do đó : $\frac{n}{V} = \frac{P}{kT}$

Trong đơn vị thể tích ta có :

$$n(\text{ph.tử}/\,m^3) = \frac{P(Pa)}{1{,}38 . 10^{-23}\,(J . K^{-1}) T(K)}$$

hoặc $$n(\text{ph.tử}/cm^3) = \frac{10^{-6} P(Pa)}{1{,}38.10^{-23} T}$$

Cho T = 300K và nếu biểu diễn áp suất bằng atm (1Pa = 10^{-5}atm), ta có

$$n(\text{Ph.tử}/cm^3) = \frac{10^{-6} P(atm).10^5}{1{,}38.10^{-23}.300}$$

Thay n trong (10.3) ta được :

$$\frac{Z_3}{Z_2} = 1{,}6.10^{-2} P(atm) \qquad (10.3')$$

Như vậy ở áp suất và nhiệt độ bình thường, số va chạm tam phân tử ít hơn số va chạm lưỡng phân tử khoảng 100 lần. Kết quả này nhận được khi giả thiết $t \approx 10^{-12}$, đó là thời gian sống của phức hai nguyên tử hay hai phân tử đơn giản. Khi số bậc tự do trong phân tử tăng lên thì thời gian sống của phức tương ứng cũng được tăng lên gấp bội. Ví dụ đối với phức $HO_2(H + O_2)$ $\tau = 10^{-13} \div 10^{-12}$s, đối với phức $C_3H_8(CH_3 + C_2H_5)\tau = 4.10^{-6}$s. Trong trường hợp đó số va chạm ba và tỉ lệ Z_3/Z_2 sẽ tăng lên đáng kể.

Phản ứng tạm phân tử được nghiên cứu đầy đủ nhất là phản ứng :

$$2NO + X_2 \rightarrow 2NOX \quad (X = Cl, Br, O)$$

Xét hai ví dụ sau đây :

Ví dụ 1. Phản ứng $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ (Q = 16,5 kcal/mol) trong khoảng nhiệt độ T = 60 ÷ 300°C có hằng số tốc độ :

$$k_3 = PZ_3^0 e^{-E/RT} = 10^{12} . e^{-7500/RT} . cm^6 . mol^{-2} . s^{-1}.$$

Thay vào đây $Z_3^0 = 10^{16} cm^6 . mol^{-2} . s^{-1}$ ($\tau \approx 10^{-12}$s) ta tìm được $P \approx 10^{-4}$.

Ví dụ 2. Khác với phản ứng trên, phản ứng : $2NO + O_2 = 2NO_2$ (Q = 25,6kcal/mol) trong khoảng nhiệt độ T = 193 ÷ 390°C có năng lượng hoạt hóa E = 0 và $k_3 = 7.10^9 cm^6.mol^{-2}.s^{-1}$ (ở 300°C).

Cho $Z_3 = 10^{16} cm^6.mol^{-2} . s^{-1}$, suy ra $P = 10^{-6}$. Sự thu được thừa số P bé như thế không thể giải thích trong khuôn khổ của thuyết va chạm. Cũng như đối với phản ứng lưỡng phân tử, nhiều đặc điểm của phản ứng tam phân tử chỉ có thể giải thích được trên cơ sở thuyết phức hoạt động.

10.2. Áp dụng thuyết phức hoạt động

Trở lại ví dụ 2 vừa xét. Trong ví dụ này, phức hoạt động được giả thiết có dạng cấu trúc vuông :

$$O = N \ldots O$$
$$O = N \ldots O$$

vì cấu trúc này bảo đảm cho sự xen phủ tốt nhất các electron π của phân tử O_2, với electron hóa trị của mỗi phân tử NO.

Theo thuyết phức hoạt động (hệ thức 8.11) hằng số tốc độ của phản ứng trên có dạng :

$$k_3 = \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q_{NO}^2 q_{O_2}} e^{-E_o^*/RT} \qquad (10.4)$$

trong đó :

$$q^* = \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 (8\pi^{3/2} I_x^* I_y^* I_z^*)^{3/2} . (kT)^{3/2}}{h^3 \sigma^*} \frac{(8\pi^2 I_D kT)^{1/2}}{h} \prod_{i=1}^{10} (1 - e^{-h\nu_i^*/kT})^{-1}$$

Ở đây i chỉ tần số dao động trong phức hoạt động ;

$$q_{NO}^2 q_{O_2} = \prod_{j=1}^{3} \frac{(2\pi m_j kT)^{3/2}}{h^3} \prod_{j=1}^{3} \frac{8\pi^2 I_j kT}{h^2 \sigma_j} \prod_{j=1}^{3} (1 - e^{-h\nu_j/kT})^{-1}$$

Ở đây j chỉ phân tử NO hoặc O_2.

Cần lưu ý là đáng lẽ phức hoạt động có 18 - 7 = 11 bậc tự do dao động, tuy nhiên trong trường hợp này 1 bậc tự do dao động được thay bằng 1 bậc tự do quay xung quanh liên kết O...O với mômen quán tính I_D.

Khi tính toán, người ta giả thiết phức hoạt động có cấu trúc tương tự phân tử N_2O_4 và do đó có các tần số dao động ν^* tương tự phân tử này. Ta biết rằng phân tử N_2O_4 có 12 bậc tự do dao động, trong đó 7 bậc có tần số < 900cm^{-1} và do đó có

$q^*_{dd} > 1$ (680, 283, 752, 500, 380, 813 và 843cm^{-1}), các tần số còn lại đều lớn hơn 1000cm^{-1}, do đó có $q^*_{dd} \approx 1$. Cũng vậy, hai phân tử O_2 và NO có tần số dao động tương ứng bằng 1580,32 và 1906,54cm^{-1}, do đó các tổng trạng thái dao động tương ứng cũng ≈ 1.

Vì vậy, nếu thay các giá trị của tổng trạng thái vào biểu thức (10.4) và sau đó tách riêng các thừa số không phụ thuộc nhiệt độ (kí hiệu là A) và phụ thuộc nhiệt độ ta nhận được :

$$k_3 = A \cdot \frac{1}{T^3} \prod_{i=1}^{7} (1 - e^{-h\nu_i^*/kT})^{-1} e^{-E_o^*/RT} \qquad (10.5)$$

Lấy loga của (10.5) và sau khi chuyển vế ta được :

$$\ln k_3 + 3\ln T - \sum_{i=1}^{7} \ln(1 - e^{-h\nu_i^*/RT})^{-1} = \ln A - \frac{E_o^*}{RT} \qquad (10.6)$$

Biết k_3 từ thực nghiệm ở các nhiệt độ khác nhau, nếu biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị ở vế trái phương trình (10.6) vào 1/T ta sẽ nhận được đường thẳng có độ dốc bằng $-E_o^*/R$. Kết quả tính toán cho thấy $E_o^* \approx 0$. Điều này dễ hiểu vì phân tử NO chứa electron độc thân giống như một gốc tự do. Biết E_o^* và các hằng số phân tử khác, dựa vào (10.4) ta tính trở lại được k_3. Các giá trị k_3 thu được bằng thực nghiệm và tính toán được ghi ở bảng 10.1.

Nhìn vào bảng 10.1 ta nhận thấy khi tăng nhiệt độ hằng số tốc độ giảm. Đây là một đặc điểm của phản ứng tam phân tử. Điều này được giải thích là trong biểu thức (10.5) k_3 tỉ lệ nghịch với T^3. Như vậy, thuyết phức hoạt động cho phép giải thích được một số đặc điểm của phản ứng tam phân tử mà thuyết va chạm không giải thích được. Ngoài ra sự phù hợp tương đối tốt của giá trị k_3 thu được bằng tính toán và thực nghiệm cũng chứng minh thêm sự đúng đắn của phức hoạt động.

Bảng 10.1. ***Hằng số tốc độ phản ứng $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ theo tính toán và thực nghiệm***

T, K	$k_3.10^{-9}$, $cm^6.mol^{-2}.s^{-1}$	
	Tính toán	Thực nghiệm
80	86,0	41,8
143	16,2	20,2
228	5,3	10,1
300	3,3	7,1
413	2,2	4,0
564	2,0	2,8
613	2,1	2,8
662	2,0	2,9

10.3. So sánh thừa số trước hàm mũ k_0 của các phản ứng đơn, lưỡng và tam phân tử

Để có một ý niệm so sánh về cấp đại lượng, trong bảng 10.2 dưới đây nêu ra giá trị k_0 điển hình của các phản ứng đơn, lưỡng và tam phân tử. Dựa vào các số liệu này ta dễ dàng suy đoán về phân tử số và bậc phản ứng.

Bảng 10.2. ***Thừa số trước hàm mũ*** k_o

Đơn vị nồng độ	phân tử/cm^3	mol/cm^3	mol/l
Đơn phân tử	$10^{13} \div 10^{14}\ s^{-1}$	$10^{13} \div 10^{14}\ s^{-1}$	$10^{13} \div 10^{14}\ s^{-1}$
Lưỡng phân tử	$10^{-10} \div 10^{-9}\ cm^3.$ phtử$^{-1}.s^{-1}$	$10^{14} \div 10^{15}\ cm^3.$ $mol^{-1}.s^{-1}$	$10^{11} \div 10^{12}\ cm^3 l.$ $mol^{-1}.s^{-1}$
Tam phân tử	$10^{-32} \div 10^{-31}\ cm^6.$ phtử$^{-2}.s^{-1}$	$10^{15} \div 10^{16}\ cm^6.$ $mol^{-2}.s^{-1}$	$10^{9} \div 10^{10}\ l^2.$ $mol^{-2}.s^{-1}$

Bài tập

1. Hằng số tốc độ của một phản ứng phụ thuộc nhiệt độ như sau :

T, °C	25	30	34,5	39	48	57
$k.10^5, s^{-1}$	0,50	0,68	1,03	1,62	3,95	8,95

Hãy tính ΔH^*_{298} và ΔS^*_{298} tiêu chuẩn.

(ĐS : $\Delta H^* = 16{,}4$kcal/mol ; $\Delta S^* = -37$đ.v.e).

2. Hằng số tốc độ phản ứng thủy phân benzoylimidazon phụ thuộc nhiệt độ như sau :

T, °C	15,54	25	34,53	44,92
k, ph^{-1}	0,138	0,312	0,638	1,22

Hãy tính ΔH^*_{298} và ΔS^*_{298} tiêu chuẩn.

(ĐS : $\Delta H^* = 13{,}2$ kcal/mol ; $\Delta S^* = -24{,}8$ đ.v.e)

3. Cho hằng số tốc độ $k = 100\ ph^{-1}$ ở 25°C. Hãy tính ΔG^*_{298} tiêu chuẩn.

(ĐS : $\Delta G^*_{298} = 17{,}15$kcal/mol).

4. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy hemoglobin ở 2 và 28°C tương ứng bằng 2.10^{-5} và $1{,}5.10^{-4} s^{-1}$. Hãy tính ΔH^* và ΔS^*_{298} tiêu chuẩn.

(ĐS : $\Delta H^* = 12$ kcal/mol ; $\Delta S^*_{298} = -36{,}3$ đ.v.e)

5. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số tốc độ phản ứng phân hủy β–lactoglobulin như sau :

T, °C	64,3	67,2	69,8	72,0	74,6
$k.10^4, s^{-1}$	0,46	1,11	2,69	7,30	14,59

Hãy xác định E_a, ΔH^* và ΔS^* tiêu chuẩn.

(ĐS : $E_a = 86{,}5$ kcal/mol ; $\Delta H^* = 85{,}9$ kcal/mol ; $\Delta S^*_{298} = 176$ đ.v.e)

Chương III

PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN

§11. NHỮNG ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG GỐC TỰ DO

Gốc tự do là nguyên tử hoặc tập hợp nguyên tử trung hòa về điện và có electron không ghép đôi do đó có hóa trị tự do. Gốc mang một electron lẻ (một hóa trị tự do) được gọi là gốc đơn, thường kí hiệu $R^{\cdot}$, gốc mang 2 electron không ghép đôi (hai hóa trị tự do) được gọi là gốc kép, thường kí hiệu $\dot{R}$. Để tiện lợi khi viết có thể bỏ qua dấu chấm. Gốc tự do được tạo thành khi phân li đồng cực liên kết hóa học dưới tác dụng của nhiệt, quang năng, tia bức xạ, sự phóng điện hay phản ứng hóa học.

Phân tử AB có thể phân li đồng cực tạo thành 2 gốc tự do hoặc phân li dị cực tạo thành 2 ion :

a) $A : B \longrightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$

b) $A : B \longrightarrow A^{+} + B^{-}$

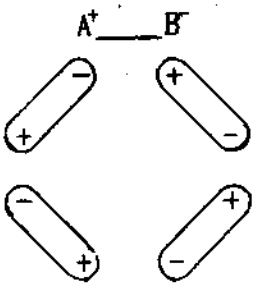
Nếu xét từng phân tử AB riêng biệt thì sự phân li đồng cực xảy ra dễ dàng hơn so với phân li dị cực, vì trong trường hợp sau phải tiêu tốn thêm năng lượng để tách li 2 ion ngược dấu, do đó phản ứng gốc tự do thường gặp trong pha khí.

Trong dung dịch thì ngược lại, vì các phân tử nằm sát nhau và có tác dụng phân cực lẫn nhau (hình 11.1), ngoài ra vì hằng số điện môi của dung môi cao làm giảm sức hút giữa các ion ngược dấu, cho nên sự phân li dị cực có thể xảy ra thuận lợi hơn so với phân li đồng cực, do đó phản ứng ion thường gặp trong dung dịch.

Ví dụ về gốc đơn : nguyên tử H, Cl, gốc hiđroxyl OH, gốc metyl CH_3, gốc etyl C_2H_5, gốc phenyl C_6H_5.

Ví dụ về gốc kép : nguyên tử O, S, Se, gốc metylen CH_2.

Các phân tử có electron lẻ, ví dụ NO có cấu trúc electron :N=O: cũng được xem là gốc tự do, mặc dầu hoạt tính của chúng thấp hơn nguyên tử tự do. Vì chứa electron không ghép đôi nên gốc tự do có tính thuận từ. Một số phương pháp xác định gốc tự do đã được giới thiệu ở §6.



Hình 11.1.
Sự phân cực tương hỗ giữa các phân tử trong dung dịch

Hoạt tính của gốc tự do phụ thuộc vào cấu trúc phân tử và độ linh động của electron độc thân. Ví dụ gốc metyl $\dot{C}H_3$ rất hoạt động, nhưng gốc triphenyl metyl $(C_6H_5)_3\dot{C}$ lại kém hoạt động vì electron bị phân tán vào hệ liên hợp của các nhân benzen. Gốc tự do tham gia vào các loại phản ứng điển hình sau đây.

1. Phản ứng thế :

$$R_1 + R_2R_3 \rightarrow R_1R_2 + R_3$$

Trong đó R_1, R_2, R_3 là nguyên tử hay gốc tự do. Trong các phản ứng thế R_2 thường là nguyên tử.

2. Phản ứng kết hợp nối đôi :

$$R + A_1{=}A_2 \rightarrow RA_1{-}\dot{A}_2$$

một trường hợp đặc biệt của phản ứng 2 là phản ứng trùng hợp cao phân tử

$$R + A_1{=}A_2 \rightarrow RA_1{-}\dot{A}_2 ;$$
$$RA_1{-}A_2 + A_1{=}A_2 \rightarrow RA_1{-}A_2 - A_1{-}\dot{A}_2 \text{ v.v...}$$

3. Phản ứng phân hủy (ngược với phản ứng kết hợp) ví dụ

$$RA_1{-}A_2 \rightarrow R + A_1{=}A_2$$

4. Phản ứng đồng phân hóa, ví dụ

$$H_2\dot{C} - CH_2 - CH_3 \rightarrow H_3C - \dot{C}H - CH_3$$

5. Phản ứng tái kết hợp, ví dụ

$$R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} \rightarrow R_1R_2$$

dẫn đến sự hủy diệt gốc tự do. Đối với nguyên tử hay gốc đơn giản phản ứng 5 đòi hỏi có thêm phân tử thứ ba M, ví dụ.

$$Cl + H + M \rightarrow HCl + M$$

Sự hủy diệt gốc tự do theo kiểu này xảy ra trong thể tích gọi là hủy diệt bậc hai (tốc độ phụ thuộc bậc hai vào nồng độ gốc tự do).

6. Phản ứng hủy diệt trên thành bình :

$$R + V \rightarrow RV$$

trong đó V kí hiệu hóa trị tự do của thành bình. Kiểu hủy diệt này gọi là hủy diệt thẳng (tốc độ phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ gốc tự do).

Tính chất đặc sắc nhất của gốc tự do là nó có khả năng gây ra phản ứng dây chuyền.

Giả thiết trong một hệ phản ứng hình thành gốc tự do ban đầu $R_1^{\cdot}$ do kết quả phân li đồng cực của phân tử. Ví dụ $Cl_2 \rightarrow \dot{C}l + \dot{C}l$. Giai đoạn này được gọi là giai đoạn khơi mào và được kí hiệu :

$$0 \rightarrow 1 + 1$$

với ý nghĩa là từ 1 phân tử bão hòa hóa trị hình thành 2 hóa trị tự do. Sau khi $R_1^{\cdot}$ xuất hiện nó có thể tham gia các loại phản ứng từ 1 đến 4 nói trên.

Đặc điểm chung của các loại phản ứng này là gốc tự do không bị hủy diệt, gốc $R_1^{\cdot}$ mất đi thì gốc $R_2^{\cdot}$ xuất hiện, $R_2^{\cdot}$ mất đi thì $R_3^{\cdot}$ xuất hiện theo sơ đồ $R_1^{\cdot} \rightarrow R_2^{\cdot} \rightarrow R_3^{\cdot} \rightarrow R_m^{\cdot}$, tạo thành một mạch dây chuyền. Giai đoạn kéo dài mạch hay phát triển mạch có thể kí hiệu bằng sơ đồ : $1 \rightarrow 1$, với ý nghĩa là hóa trị tự do được bão hòa trong các giai đoạn này.

Tuy nhiên mạch dây chuyền không thể kéo dài vô tận, mạch bị đứt ở một khâu $R_m^{\cdot}$ nào đó, khi gốc $R_m^{\cdot}$ tham gia phản ứng 5 hoặc 6. Các phản ứng này (gọi là phản ứng đứt mạch) có thể kí hiệu bằng sơ đồ :

$$1 + 1 \rightarrow 0$$

với ý nghĩa là hóa trị tự do bị hủy diệt. Phản ứng xảy ra theo cơ chế trên gọi là phản ứng dây chuyền không phân nhánh, nó bao gồm 3 giai đoạn cơ bản :

a) Giai đoạn khơi mào : $0 \rightarrow 1 + 1$

b) Giai đoạn phát triển mạnh : $1 \rightarrow 1$

c) Giai đoạn đứt mạch : $1 + 1 \rightarrow 0$

R là tiểu phân trung gian rất hoạt động nên theo nguyên lí nồng độ ổn định [R] ≈ const. Vì ở giai đoạn b nồng độ [R] không thay đổi, do đó tốc độ hình thành gốc tự do trong giai đoạn a phải bằng tốc độ hủy diệt gốc tự do trong giai đoạn c. Sự bằng nhau của tốc độ khơi mào và tốc độ đứt mạch là đặc điểm của phản ứng dây chuyền không phân nhánh ở điều kiện ổn định. Dễ hiểu là mạch dây chuyền càng dài nếu xác suất đứt mạch càng thấp.

Trên đây chúng ta mới xét trường hợp khi trong hệ chỉ có gốc đơn tham gia phản ứng. Nếu bên cạnh gốc đơn trong hệ còn hình thành gốc kép thì bức tranh sẽ khác hẳn. Ví dụ trong phản ứng giữa H_2 và O_2 mạch dây chuyền phát triển như sau :

1) $\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \ddot{O}$

2) $\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$

Trong phản ứng thứ nhất, ngoài gốc đơn $\dot{O}H$ còn hình thành gốc kép $\ddot{O}$, gốc này phản ứng với H_2 theo phương trình :

3) $\ddot{O} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$

dẫn đến sự hình thành 2 gốc đơn $\dot{H}$ và $\dot{O}H$ có khả năng khơi mào 2 mạch mới kiểu 1) và 2).

Phản ứng dây chuyền trong trường hợp này gọi là dây chuyền phân nhánh có thể hình dung bằng sơ đồ vẽ trên hình 11.2.

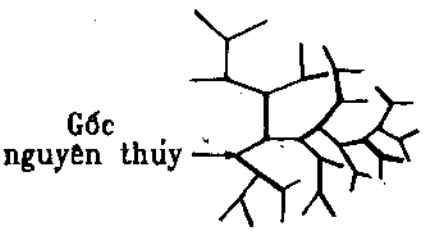
Giai đoạn phân nhánh (phản ứng 1) có thể biểu diễn bằng sơ đồ :

$$1 \rightarrow 1 + 2$$

với ý nghĩa là từ một hóa trị tự do tạo thành 3 hóa trị tự do. Nếu xác suất đứt mạch lớn hơn xác suất phân nhánh thì phản ứng xảy ra trong điều kiện ổn định. Tuy nhiên nếu xác suất đứt mạch bé hơn xác suất phân nhánh thì điều kiện ổn định không thể có được, khi đó nồng độ gốc tự do tăng lên nhanh chóng, tốc độ phản ứng cũng tăng nhanh chóng theo thời gian và sự bùng cháy hoặc nổ là không tránh khỏi.

Trong trường hợp phản ứng giữa H_2 và O_2 sự phân nhánh thực hiện từ một gốc đơn (phản ứng 1) là sản phẩm trung gian của phản ứng.

Sự phân nhánh cũng có thể xảy ra nếu một sản phẩm của phản ứng là phân tử không bền, có khả năng tự phân hủy hoặc va chạm với phân tử khác tạo thành gốc tự do, các gốc này khơi mào các mạch dây chuyền mới làm cho mạch dây chuyền chính bị phân nhánh. Sự phân nhánh này xảy ra thưa hơn so với trường hợp vẽ trên hình 11.2 được gọi là phân nhánh chậm hay phân nhánh suy thoái. Sự phân nhánh suy thoái xảy ra trong các phản ứng oxi hóa hiđrocacbon.



Hình 11.2
Sơ đồ phản ứng dây chuyền phân nhánh

Trước khi đi sâu vào chi tiết các hiện tượng này ta có thể tóm tắt như sau :

Vì sao phản ứng dây chuyền lại phổ biến ? Có hai lí do :

Thứ nhất, vì hoạt tính của gốc tự do rất cao, phản ứng giữa gốc tự do và phân tử xảy ra dễ hơn so với phản ứng giữa hai phân tử bão hòa về hóa trị

Thứ hai, vì gốc tự do không bị hủy diệt khi nó phản ứng với phân tử thì hóa trị tự do được bảo toàn, mỗi gốc tự do ban đầu có thể khơi mào một chuỗi dài phản ứng làm thành mạch dây chuyền.

Có 3 trường hợp có thể xảy ra

1) Nếu gốc tự do phản ứng với phân tử để tạo thành gốc đơn thì mạch dây chuyền sẽ không phân nhánh, ví dụ :

$$\dot{C}H_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3\dot{C}O$$

$$CH_3\dot{C}O \rightarrow \dot{C}H_3 + CO$$

2) Nếu trong phản ứng, từ một hóa trị tự do tạo thành 3 gốc tự do, rồi mỗi gốc khơi mào một mạch mới thì mạch dây chuyền sẽ phân nhánh, phản ứng có thể dẫn đến sự bùng cháy ví dụ :

$$\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \ddot{O}$$

$$\ddot{O} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$$

$$\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$$

hoặc viết gộp dưới dạng

$$\dot{H} + O_2 + 2H_2 \rightarrow H_2O + 2\dot{H} + \dot{O}H$$

3) Nếu mạch chính không phân nhánh nhưng sản phẩm là phân tử có thể tự phân hủy hay phản ứng với phân tử khác tạo thành gốc tự do thì mạch dây chuyền tuy phát triển không nhanh, nhưng nó mang các sắc thái của sự phân nhánh và gọi là phản ứng dây chuyền phân nhánh chậm hay phân nhánh suy thoái.

Ví dụ trong phản ứng oxi hóa hidrocacbon có thể hình thành phân tử hidropeoxit ROOH hoặc andehit R'COH theo hai sơ đồ sau đây :

(I)		(II)
$R + O_2$	$\rightarrow RO_2$	$R + O_2 \rightarrow RO_2$
$RO_2 + RH$	$\rightarrow ROOH + R$	$RO_2 \rightarrow R'COH + R''O$
	v.v...	$R''O + RH \rightarrow R''OH + R$
		v.v...

Hidropeoxit có thể phân li chậm theo liên kết O–O (~40 kcal) để tạo thành 2 gốc tự do :

$$ROOH \rightarrow R\dot{O} + \dot{O}H$$

Andehit cũng có thể oxi hóa tiếp, tạo thành các gốc tự do

$$R'COH + O_2 \rightarrow R'C\dot{O} + H\dot{O}_2$$

dẫn đến sự tăng dần số lượng gốc tự do theo thời gian, do đó phản ứng mang tính chất tự xúc tác. Với tất cả sự phức tạp của phản ứng dây chuyền, chúng có thể quy về 3 loại nói trên.

§12. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN KHÔNG PHÂN NHÁNH

12.1. Các giai đoạn của phản ứng dây chuyền không phân nhánh

Phản ứng dây chuyền không phân nhánh gồm 3 giai đoạn : khơi mào, phát triển mạch và đứt mạch.

12.1.1. Khơi mào tức hình thành gốc tự do nguyên thủy là giai đoạn khó khăn nhất của phản ứng dây chuyền.

Sự khơi mào có thể thực hiện bằng sự phân li đồng cực phân tử thành 2 gốc tự do, lượng nhiệt Q cần thiết cho sự phân li thường vào khoảng 50 ÷ 100 kcal/mol. Sự phân li xảy ra tại các liên kết yếu nhất, ví dụ C_2H_6 chủ yếu phân li thành $2\dot{C}H_3$ (Q = 83 kcal/mol) còn ít khi phân li thành $\dot{C}_2H_5$ và $\dot{H}$ (Q = 98 kcal/mol).

Tuy nhiên sự phân li phân tử phản ứng thường là khó khăn. Do đó, để khơi mào phản ứng dây chuyền người ta dùng những chất kích thích là những chất dễ phân li thành gốc tự do, các gốc này tấn công vào phân tử phản ứng tạo thành các gốc tự do tiếp theo, những chất kích thích thường dùng là hơi natri hexaphenyletan, iot, peoxit :

$$Na_2 \rightarrow 2Na - 17{,}5 \text{ kcal}$$

$$(C_6H_5)_3C\text{-}C(C_6H_5)_3 \rightarrow 2(C_6H_5)_3\dot{C} - 11 \text{ kcal}$$

$$I_2 + M \rightarrow I + I + M - 35{,}5 \text{ kcal}$$

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3C\dot{O} - 36 \text{ kcal.}$$

Sự phân li Na_2 thành 2Na xảy ra rất dễ, ở 100°C hơi Na_2 phân li hoàn toàn thành Na. Ví dụ khi thêm hơi natri vào hỗn hợp $H_2 + Cl_2$ ở 100°C thì $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$ nguyên tử Cl sẽ khơi mào mạch dây chuyền :

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H,\ H + Cl_2 \rightarrow Cl + HCl$$

Kết quả là mỗi nguyên tử Na có thể kích thích để tạo thành 1000 phân tử HCl.

Iot cũng dễ phân li thành nguyên tử, nhưng ở nhiệt độ thấp nguyên tử I không hoạt động, nó không có khả năng tách hiđro ra khỏi phân tử phản ứng. Chỉ ở nhiệt độ cao I mới có khả năng kích thích phản ứng dây chuyền.

Hexaphenyletan phân li thành 2 gốc triphenyl metyl $(C_6H_5)_3\dot{C}$ ngay ở nhiệt độ phòng. Các gốc này khá hoạt động, có thể kết hợp với O_2 để tạo thành gốc peoxit $(C_6H_5)_3COO$ có khả năng khơi mào mạch dây chuyền, ví dụ trong phản ứng oxi hóa các olefin.

Chất kích thích phổ biến nhất là các peoxit hữu cơ. Dễ phân li nhất là peoxit kiểu RCOOCR cho 2 gốc $R\dot{C}O$ hoặc cho $R^{\cdot} + CO_2 + R\dot{C}O$.

Peoxit có thể kích thích phản ứng trong pha lỏng cũng như pha khí.

Một phương pháp khơi mào phổ biến là dùng phản ứng quang hóa. Lượng tử ánh sáng với bước sóng đủ ngắn có thể phân li phân tử thành gốc tự do. Ví dụ CH_3COCH_3 phân li thành gốc $\dot{C}H_3$ dưới tác dụng của ánh sáng có $\lambda \approx 2540$ Å. Ưu điểm của phương pháp này là bằng cách thay đổi cường độ ánh sáng có thể thay đổi nồng độ gốc tự do nguyên thủy tùy ý muốn.

Nếu phân tử, ví dụ H_2, không hấp thụ ánh sáng trong một vùng bước sóng cho phép nào đó thì người ta thêm vào hệ một ít hơi thủy ngân. Hg dễ hấp thụ ánh sáng để biến thành Hg^* ở trạng thái kích thích. Sau đó qua va chạm với H_2, Hg^* chuyển năng lượng cho phân tử này và H_2 phân li thành nguyên tử theo phản ứng

$$H_2 + Hg^* \rightarrow Hg + 2H,$$

Hg được gọi là chất cảm quang.

12.1.2. Phát triển mạch là giai đoạn kéo dài mạch dây chuyền, trong đó nồng độ gốc tự do không thay đổi, hóa trị tự do bảo toàn.

Lấy một số ví dụ về phản ứng khơi mào và phát triển mạch.

Ví dụ 1 : Phản ứng $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

Khơi mào : $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\dot{Cl}$

Phát triển mạch : 1) $\dot{Cl} + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H}$

2) $\dot{H} + Cl_2 \rightarrow HCl + \dot{Cl}$

Ví dụ 2 : Phản ứng $SO_2Cl_2 + C_6H_5CH_3 \rightarrow SO_2 + HCl + C_6H_5CH_2Cl$

Khơi mào (tạo thành gốc nguyên thủy SO_2Cl) :

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow \dot{C}_6H_5 + CO_2 + C_6H_5CO\dot{O}$$

$$C_6H_5^{\cdot} + SO_2Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + SO_2\dot{Cl}$$

Phát triển mạch :

1) $SO_2Cl^{\cdot} \rightarrow SO_2 + \dot{Cl}$

2) $\dot{Cl} + C_6H_5CH_3 \rightarrow HCl + C_6H_5CH_2^{\cdot}$

3) $C_6H_5CH_2^{\cdot} + SO_2Cl_2 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl + SO_2\dot{Cl}$

Ví dụ 3 : Phản ứng $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$

Khơi mào (tạo thành gốc CH_3) :

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$$

Phát triển mạch :

1) $\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow CH_3O\dot{O}$

2) $CH_3O\dot{O} \rightarrow \dot{C}H_2OOH$

3) $\dot{C}H_2OOH \rightarrow CH_2\dot{O} + \dot{O}H$

4) $\dot{O}H + CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + H_2O$

Trong các ví dụ trên phản ứng kéo dài mạch thực hiện bằng cách luân phiên 2 phản ứng (ví dụ 1), 3 phản ứng (ví dụ 2) hoặc 4 phản ứng (ví dụ 3). Tập hợp các phản ứng này (2,3 hoặc 4 phản ứng) được gọi một mắt xích của dây chuyền. Như vậy mắt xích là tập hợp các phản ứng mà một gốc R$^{\cdot}$ phải trải qua từ khi biến đi cho đến khi xuất hiện trở lại. Trong một mắt xích có ít nhất một giai đoạn tiêu hao chất phản ứng và một giai đoạn hình thành sản phẩm.

Số trung bình các mắt xích mà một gốc R$^{\cdot}$ có thể thực hiện từ đầu cho đến khi đứt mạch dây chuyền gọi là độ dài mạch. Mạch dây chuyền càng dài nếu xác suất đứt mạch càng thấp.

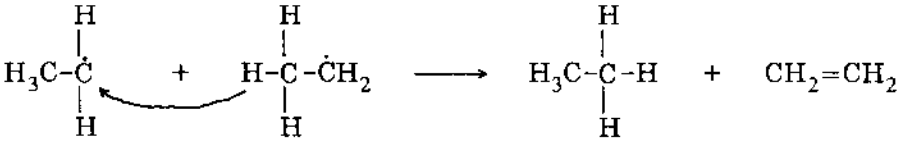
12.1.3. Đứt mạch là phản ứng hủy diệt hóa trị tự do. Nếu tốc độ đứt mạch tỉ lệ bậc nhất với nồng độ gốc tự do R$^{\cdot}$ thì phản ứng gọi là đứt mạch thẳng, kiểu đứt mạch này có thể xảy ra trên thành bình, ví dụ R + V → RV (V – hóa trị tự do trên thành bình) hoặc trong thể tích, ví dụ $\dot{H} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\cdot} + M$, trong đó tạo thành gốc $HO_2^{\cdot}$ không hoạt động.

Nếu tốc độ đứt mạch tỉ lệ bậc hai với nồng độ gốc tự do thì phản ứng gọi là *đứt mạch bậc hai*. Kiểu đứt mạch này xảy ra trong thể tích. Nếu sự kéo dài mạch được thực hiện bằng một số gốc tự do, thông thường là hai, ví dụ $R_1^{\cdot}$ và $R_2^{\cdot}$, thì sự đứt mạch có thể xảy ra bằng 3 kiểu *tái kết hợp* :

1) $2R_1^{\cdot} \rightarrow (R_1)_2$; 2) $2R_2^{\cdot} \rightarrow (R_2)_2$; 3) $R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} \rightarrow R_1R_2$

Trong 3 phản ứng này, phản ứng nào có tốc độ lớn nhất thì được xem là khống chế tốc độ và có thể bỏ qua 2 phản ứng còn lại.

Sự đứt mạch bậc hai cũng có thể xảy ra bằng phản ứng phân bố lại, trong đó một nguyên tử H đi từ gốc này qua gốc kia để hình thành 2 phân tử trung hòa (tại một trong 2 phân tử xuất hiện nối đôi), ví dụ



12.2. Động học của phản ứng dây chuyền không phân nhánh

Lấy ví dụ phản ứng

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

được kích thích bằng ánh sáng xảy ra theo sơ đồ như sau :

Khơi mào :	0)	$Cl_2 + h\nu \rightarrow$	$Cl + Cl$
Phát triển mạch :	1)	$Cl + H_2 \rightarrow$	$HCl + H, \quad \varepsilon_1 = 6kcal$
	2)	$H + Cl_2 \rightarrow$	$HCl + Cl, \quad \varepsilon_1 = 2kcal$
Đứt mạch :	3)	$Cl + Cl + M \rightarrow$	$Cl_2 + M$
	3')	$H + H + M \rightarrow$	$H_2 + M$
	3'')	$H + Cl + M \rightarrow$	$HCl + M$

Khi mạch đã dài thì tốc độ hình thành HCl theo phản ứng 1 và 2 bằng nhau, $W_1 = W_2$. Vì năng lượng hoạt hóa của phản ứng 1 và 2 tương ứng bằng 6 và 2kcal nên có thể viết :

$$10^{-10}[H_2][Cl] \cdot e^{-6000/RT} = 10^{-10}[Cl_2][H] \cdot e^{-2000/RT}$$

(10^{-10} là thừa số trước hàm mũ của phản ứng lưỡng phân tử).

Từ đẳng thức này rút ra $\frac{[Cl]}{[H]} = \frac{[Cl_2]}{[H_2]} e^{4000/RT}$, nếu cho $T \approx 600$ K và $[Cl_2] \approx [H_2]$ thì $\frac{[Cl]}{[H]} \approx 25$

Như vậy trong 3 phản ứng đứt mạch tốc độ phản ứng W_3 phải 625 lần lớn hơn tốc độ W'_3 và 25 lần lớn hơn tốc độ W''_3. Do đó có thể xem phản ứng 3 là khống chế tốc độ và bỏ qua 2 phản ứng 3' và 3''.

Trong điều kiện ổn định, nồng độ [H] và [Cl] trong hệ không thay đổi (nguyên lí nồng độ ổn định), do đó nhìn vào sơ đồ phản ứng có thể viết :

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 0 = W_o - k_1[Cl][H_2] + k_2[H][Cl_2] - W_3$$

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = k_1[Cl][H_2] - k_2[H][Cl_2]$$

Ở đây W_o và W_3 là tốc độ khơi mào và đứt mạch.

Cộng hai đẳng thức này, ta rút ra : $W_o = W_3$

Vì $W_o = 2k_o[Cl_2]$ (mỗi photon bị hấp thụ sinh ra 2 nguyên tử Cl) và vì $W_3 = k_3[Cl]^2[M]$, cho nên $[Cl] = \sqrt{\frac{2k_o[Cl_2]}{k_3[M]}}$

Tốc độ hình thành sản phẩm HCl là

$$\frac{d[HCl]}{dt} = W_1 + W_2 = 2k_1[Cl][H_2] = 2k_1\sqrt{\frac{2k_o}{k_3}}\frac{[Cl]^{1/2}}{[M]^{1/2}}[H_2] \qquad (12.1)$$

Ta thấy tốc độ phản ứng phụ thuộc bậc một vào nồng độ $[H_2]$ và phụ thuộc căn bậc hai vào nồng độ $[Cl_2]$. Bậc phân số thường là dấu hiệu của phản ứng dây chuyền.

Nếu giả thiết giai đoạn đứt mạch bị khống chế bởi phản ứng 3' thì có thể chứng minh rằng tốc độ sẽ phụ thuộc bậc 3/2 vào nồng độ $[Cl_2]$. Như vậy quy luật động học của phản ứng dây chuyền phụ thuộc vào kiểu đứt mạch.

12.3. Vai trò chất ức chế và thời gian cảm ứng

Trong phản ứng của hỗn hợp $H_2 + Cl_2$ tinh khiết, độ dài mạch có thể đạt đến hàng chục vạn mắt xích. Nếu trong hỗn hợp có lẫn một ít O_2 (khoảng 1%) thì sự đứt mạch chủ yếu sẽ xảy ra theo phản ứng $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$, độ dài mạch sẽ giảm đi khoảng 1 000 lần. Nếu trong hỗn hợp có lẫn NCl_3 thì tác dụng ức chế còn mạnh hơn nhiều. Trong trường hợp này sự đứt mạch chủ yếu xảy ra theo phản ứng :

$$NCl_3 + Cl \rightarrow NCl_2 + Cl_2$$

Chỉ cần một lượng NCl_3 bé hơn lượng O_2 10^5 lần, nó cũng có thể gây ra một hiệu quả ức chế tương đương. Sự có mặt của chất ức chế làm cho mạch dây chuyền không thể phát triển được. Trong thời gian đầu của phản ứng, mỗi lượng tử ánh sáng bị hấp thụ làm xuất hiện 2 nguyên tử Cl và do đó làm phân hủy 2 phân tử NCl_3. Sau khi tất cả NCl_3 đã bị phân hủy, mạch dây chuyền mới phát triển bình thường.

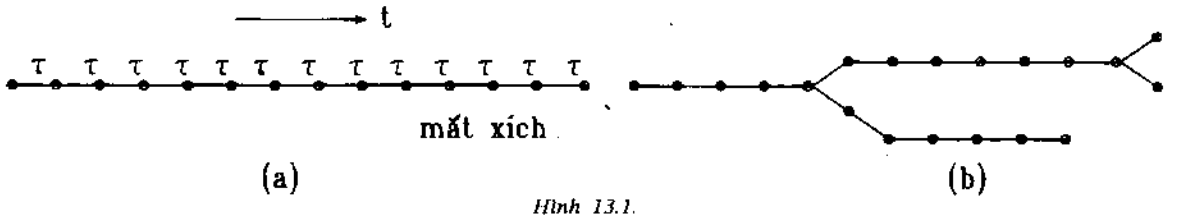
Thời gian mà mạch dây chuyền không phát triển được (tốc độ phản ứng xấp xỉ bằng không) vì không tích lũy được lượng gốc tự do cần thiết ban đầu được gọi là thời gian cảm ứng. Hỗn hợp $H_2 + Cl_2$ tinh khiết sẽ phản ứng không có thời gian cảm ứng. Sự có mặt của thời gian cảm ứng thường là dấu hiệu của phản ứng dây chuyền. Ngoài ra thời gian cảm ứng còn đặc trưng cho phản ứng nối tiếp (xem §4) và phản ứng tự xúc tác (xem §31).

§13. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN PHÂN NHÁNH

13.1. Quy luật động học

Trong phản ứng dây chuyền phân nhánh, ngoài 3 giai đoạn khơi mào, phát triển và đứt mạch còn có thêm giai đoạn phân nhánh, trong đó từ 1 hóa trị tự do thu được 3 hóa trị tự do.

Giả thiết mạch dây chuyền không phân nhánh có độ dài trung bình bằng ν mắt xích (hình 13.1).



Hình 13.1.

Sơ đồ dây chuyền : a) Không phân nhánh ; b) Phân nhánh.

Vì đối với các mạch khác nhau sự đứt mạch có thể xảy ra ở bất kì mắt xích nào cho nên xác suất đứt mạch trung bình là $\beta = \frac{1}{\nu}$.

Nếu giả thiết thời gian thực hiện một mắt xích là τ giây, thì thời gian sống trung bình của gốc R' là $\tau\nu$ giây.

Nếu kí hiệu n là số gốc R' trong 1 cm^3 thì sau $\tau\nu$ giây tất cả n gốc đều bị hủy diệt, nghĩa là sau 1 giây có $\frac{n}{\tau\nu} = \frac{n\beta}{\tau}$ gốc bị hủy diệt.

Như vậy nếu gọi n_o là tốc độ khơi mào (số gốc R' ban đầu sinh ra trong 1 giây và $1cm^3$) thì ta có phương trình :

$$\frac{dn}{dt} = n_o - \frac{n\beta}{\tau}$$

Ý nghĩa của phương trình này là biến thiên nồng độ gốc tự do trong đơn vị thời gian bằng số gốc hình thành trừ số gốc bị hủy diệt.

Nếu trong khi phát triển mạch dây chuyền thực hiện sự phân nhánh với xác suất δ, thì trong phương trình trên ta phải thay β bởi $\beta - \delta$, vì sự phân nhánh làm giảm hiệu lực của sự đứt mạch.

Ví dụ nếu cứ 2 lần đứt mạch có một lần phân nhánh, thì chẳng khác gì chỉ có 1 lần đứt mạch : 2 mạch bị đứt nhưng lại có 1 mạch xuất hiện.

Vì vậy, đối với phản ứng dây chuyền phân nhánh, ta có phương trình

$$\frac{dn}{dt} = n_o - \frac{(\beta - \delta)n}{\tau} = n_o + \frac{\delta - \beta}{\tau} n$$

Nếu gọi $\delta/\tau = f$ là thừa số phân nhánh,

$\beta/\tau = g$ là thừa số đứt mạch và kí hiệu $\varphi = f - g$, ta có thể viết

$$\frac{dn}{dt} = n_o + (f - g)n = n_o + \varphi n \qquad (13.1)$$

Lấy tích phân của (13.1) và lưu ý đến điều kiện đầu n = 0 khi t = 0, ta tìm ra :

$$n = \frac{n_o}{\varphi}(e^{\varphi t} - 1) \qquad (13.2)$$

Nếu $\varphi < 0$ tức $g > f$ thì từ một thời điểm nào đó ta có thể bỏ qua $e^{\varphi t}$, khi đó ta được

$$n = \frac{n_o}{|\varphi|} = \frac{n_o}{g - f}. \qquad (13.3)$$

Đó là trường hợp phản ứng dây chuyền không phân nhánh, sau một thời gian nồng độ gốc tự do có giá trị không đổi.

Nếu $\varphi = 0$ tức f = g, từ (13.1) ta có $dn/dt = n_o$, sau khi lấy tích phân ta được :

$$n = n_o t \qquad (13.4)$$

nồng độ gốc tự do tăng tuyến tính theo thời gian

Nếu $\varphi > 0$ tức f > g, từ (13.2) ta có thể bỏ qua đơn vị và được :

$$n = \frac{n_0}{\varphi} e^{\varphi t} \qquad (13.5)$$

nồng độ gốc tự do tăng theo hàm mũ với thời gian, phản ứng sẽ không tránh khỏi dẫn đến sự bùng cháy. Vì tốc độ phản ứng dây chuyền tỉ lệ với nồng độ gốc tự do, nên nếu gọi a là hệ số tỉ lệ thì thay cho 3 phương trình (13.3) (13.4) và (13.5) ta sẽ có :

$$W = an = \frac{an_0}{g - f} \qquad \text{khi } g > f \qquad (13.6)$$

$$W = an = an_0 t \qquad \text{khi } g = f \qquad (13.7)$$

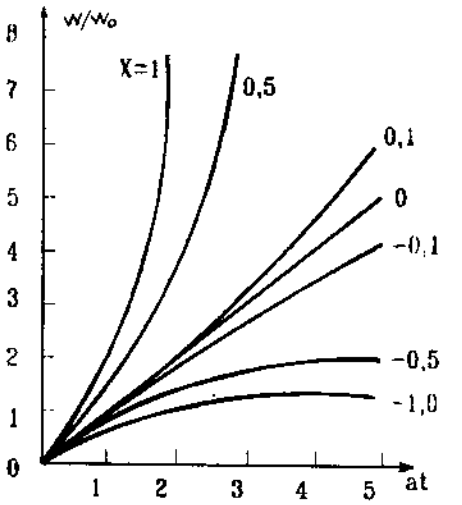
$$W = an = \frac{an_0}{f - g} e^{(f-g)t} \qquad \text{khi } f > g \qquad (13.8)$$

Ta thấy khi g > f (xác suất đứt mạch lớn hơn xác suất phân nhánh) phản ứng xảy ra ở điều kiện ổn định (W = const, hệ thức (13.6) ; khi f ≥ g điều kiện ổn định không thể có được, vì tốc độ phản ứng tăng theo thời gian, vậy f = g là giới hạn chuyển từ trạng thái ổn định sang không ổn định, ta gọi đó là giới hạn bùng cháy hoặc giới hạn nổ dây chuyền.

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc tốc độ phản ứng hoặc độ dài mạch $\nu = W/W_0$ (W_0 – tốc độ khơi mào), vào thông số thời gian thì ứng với các tỉ lệ (f – g)/a = x khác nhau, ta được các đường biểu diễn trên hình 13.2.

Đường thẳng ứng với x = 0 (f = g) biểu diễn giới hạn nổ : các đường ứng với x < 0 (g > f) nằm trong miền ổn định ; các đường ứng với x > 0 (f > g) nằm trong miền nổ.

Khi đi qua giới hạn nổ tốc độ phản ứng tăng đột ngột. Để thấy rõ điều này ta hãy lấy ví dụ sau đây.



Hình 13.2.
Sự phụ thuộc độ dài mạch $\nu = W/W_0$ vào thông số thời gian at ứng với các giá trị $x = \frac{(f-g)}{a}$ khác nhau

Ví dụ.

Tính tốc độ của một phản ứng dây chuyền xảy ra gần giới hạn nổ ở áp suất 0,01 mmHg. Cho thừa số phân nhánh $f = 5.10^2$; tốc độ khơi mào $n_0 = 10$ gốc tự do/cm^3.s

Tại giới hạn nổ ta có :

$$f - g = f\left(1 - \frac{g}{f}\right) = 0 \qquad \text{và} \qquad f = 5.10^2$$

Giả thiết khi tăng hoặc giảm áp suất ta có thể xê dịch 1% tỉ số g/f về cả hai phía so với đơn vị, khi đó ta có $1 - \frac{g}{f} = \pm 10^{-2}$ và $f - g = f\left(1 - \frac{g}{f}\right) = \pm 5$.

Theo hệ thức (13.6), nếu f – g = – 5 và cho $a = f = 5.10^2$, ta có :

$$W = \frac{an_0}{g - f} = \frac{5.10^2.10}{5} = 10^3.$$

nghĩa là chỉ có 1000 phân tử phản ứng trong 1 giây. Nếu để ý rằng ở áp suất 0,01mmHg trong 1 cm^3 có khoảng 10^{14} phân tử thì tốc độ đó thực tế bằng không.

Nhưng nếu f − g = 5 thì theo hệ thức (13.8) ta có :

$$W = \frac{an_o}{f-g} e^{(f-g)t}$$

Gọi y là lượng chất đã phản ứng hết ở thời điểm t, ta có :

$$y = \int_o^t W dt = \int_o^t \frac{an_o}{f-g} \cdot e^{(f-g)t}\, dt = \frac{an_o}{(f-g)^2} e^{(f-g)t} = \frac{an_o}{f^2\left(1-\frac{g}{f}\right)^2} \cdot e^{(f-g)t} =$$

$$= \frac{n_o}{f\left(1-\frac{g}{f}\right)^2} e^{(f-g)t} = \frac{10}{5 \cdot 10^2 \cdot 10^{-4}} \cdot e^{5t} = 2 \cdot 10^2 \cdot e^{5t}$$

Khi t = 4s, y = 10^{11}, nghĩa là sau 4 giây chỉ mới có 0,1% lượng chất đã phản ứng. Đến thời điểm t = 5s, y = $2.10^2.e^{25} = 1{,}4.10^{13}$ nghĩa là trong khoảng thời gian từ 4 đến 5 giây phản ứng hết 14% lượng chất. Khi t = 5,35s thì y = $2.10^2.e^{26{,}75} = 8.10^{13}$ hay 80% lượng chất đã phản ứng. Như vậy trong thực tế toàn bộ lượng chất đã phản ứng hết trong thời gian không đầy 1 giây. Một phản ứng nhanh như vậy gọi là sự bùng cháy hay sự nổ.

Theo phương trình (13.8), f − g càng lớn thì tốc độ càng tăng nhanh theo thời gian, tuy nhiên W không thể tăng đến vô tận, vì trong quá trình phản ứng lượng chất bị tiêu hao rất nhanh chóng, làm cho sự tự gia tốc của phản ứng phải chậm lại và cuối cùng triệt tiêu. Như vậy sự bùng cháy không phải là sự tăng mãi của tốc độ phản ứng mà là quá trình, trong đó toàn bộ lượng chất phản ứng bị tiêu hao trong thời gian rất ngắn, thường là một phần nhỏ của giây.

13.2. Phản ứng $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

Đây là phản ứng được nghiên cứu kĩ nhất để kiểm tra định lượng thuyết dây chuyền phân nhánh và cũng là một trong số ít phản ứng mà cơ chế hiện nay được xem là sáng tỏ.

Phản ứng $H_2 + O_2$ tạo thành hơi nước bao gồm các giai đoạn sau đây :

Khơi mào :

0) $H_2 + O_2 \rightarrow \dot{H} + HO_2^{\cdot}$ (k_o)

Phát triển và phân nhánh :

2) $\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \ddot{O}$ (k_2)

3) $\ddot{O} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$ (k_3)

1) $\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$ (k_1)

Đứt mạch :

4) $\dot{H} + V \rightarrow HV$ (k_4)

5) $\dot{H} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\cdot} + M$ (k_5)

Trong hệ có 3 loại gốc tự do là $\dot{H}$, $\dot{O}$ và $\dot{O}H$, nhưng nồng độ của gốc $\dot{H}$ lớn hơn nhiều so với 2 gốc kia

$$[\dot{H}] \gg [\dot{O}H] \text{ hoặc } [\ddot{O}]$$

cho nên ta chỉ viết phản ứng đứt mạch đối với gốc $\dot{H}$ trong đó 4) là phản ứng đứt mạch trên thành bình, 5) là đứt mạch trong thể tích.

Áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định vào trường hợp này ta thấy trong 3 loại gốc tự do, nồng độ của $[\ddot{O}]$ và $[\dot{O}H]$ rất bé nên có thể xem như không đổi, nghĩa là

$$\frac{d[\dot{O}H]}{dt} = \frac{d[\ddot{O}]}{dt} = 0$$

do đó chỉ cần theo dõi biến thiên nồng độ của H. Nhìn vào sơ đồ phản ứng ta có thể viết các phương trình sau đây :

$$\frac{d[\dot{H}]}{dt} = n_o - k_2[\dot{H}][O_2] + k_3[\ddot{O}][H_2] + k_1[\dot{O}H][H_2] - k_4[\dot{H}] - k_5[\dot{H}][O_2][M],$$

$$\frac{d[\dot{O}H]}{dt} = 0 = k_2[\dot{H}][O_2] + k_3[\ddot{O}][H_2] - k_1[\dot{O}H][H_2]$$

$$\frac{d[\ddot{O}]}{dt} = 0 = k_2[\dot{H}][O_2] - k_3[\ddot{O}][H_2]$$

n_o trong phương trình đầu là tốc độ hình thành nguyên tử H trong phản ứng khơi mào.

Kết hợp 3 phương trình trên đây và kí hiệu $[\dot{H}] = n$ ta được :

$$\frac{dn}{dt} = n_o + \{2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M]\}n = n_o + \varphi n$$

Đây chính là phương trình (12. 1) thu được ở trên, cho nên giới hạn nổ được xác định bởi điều kiện.

$$\varphi = 2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M] = 0 \qquad (13.9)$$

trong đó $f = 2k_2[O_2]$ là thừa số phân nhánh, $g = k_4 + k_5[O_2][M]$ là thừa số đứt mạch.

Nếu gọi P là áp suất chung của hệ tính bằng mmHg, γ là tỉ lệ mol của O_2 trong hệ và N là số phân tử trong 1 cm^3 ở áp suất 1 mmHg, ta có

$$[O_2] = \gamma PN \text{ và } [M] = PN.$$

Thay các giá trị này vào (12.9) ta được :

$$\varphi = 2k_2\gamma PN - k_4 - k_5\gamma P^2N^2 = 0 \qquad (13.10)$$

hoặc

$$P^2 - \frac{2k_2}{k_5N}P + \frac{k_4}{k_5\gamma N^2} = 0$$

Đây là phương trình bậc hai, 2 nghiệm của nó là :

$$P_1 = \frac{k_2}{k_5}N\left(1 - \sqrt{1 - \frac{k_4k_5}{\gamma k_2^2}}\right)$$

và

$$P_2 = \frac{k_2}{k_5}N\left(1 + \sqrt{1 - \frac{k_4k_5}{\gamma k_2^2}}\right)$$

Ở áp suất P_1 và P_2, $\varphi = 0$, có nghĩa là P_1 và P_2 là hai giới hạn nổ ở nhiệt độ cho sẵn. Khi thay đổi nhiệt độ, các hằng số k_i thay đổi nên P_1 và P_2 cũng thay đổi, chúng vẽ thành 2 đường giới hạn nổ như được biểu diễn trên hình 13.3.

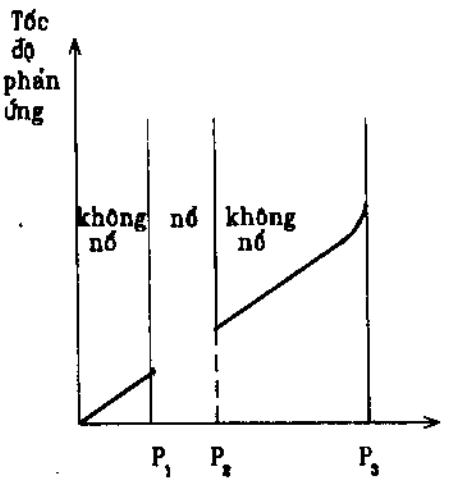
Ngoài 2 giới hạn thứ nhất ab và thứ hai bc của sự nổ dây chuyền, trên hình 13.3 còn biểu diễn giới hạn thứ ba cd. Giới hạn thứ ba là giới hạn nổ nhiệt có bản chất khác nổ dây chuyền sẽ được khảo sát ở §15. Ba giới hạn này chia đồ thị thành hai miền, ở phía trái là miền ổn định, ở phía phải là miền nổ. Giới hạn thứ nhất và thứ hai gặp nhau tại b được gọi là mũi bán đảo nổ.

Để hiểu rõ ý nghĩa của các giới hạn nổ là hãy tưởng tượng có một hỗn hợp $H_2 + O_2$ ở thể tích và nhiệt độ cho sẵn, còn áp suất được tăng dần từ thấp lên cao :

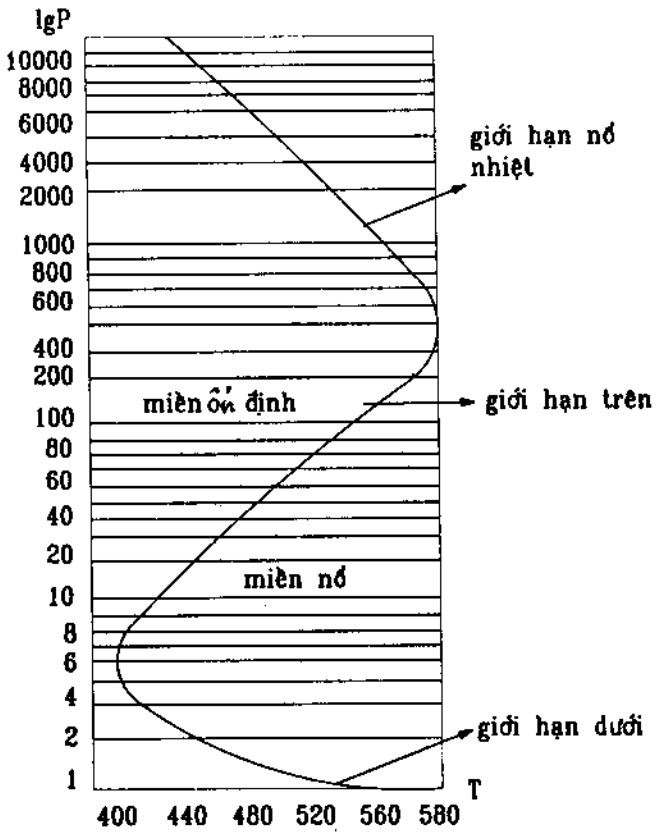
Ở áp suất thấp hơn giới hạn dưới ab phản ứng xảy ra trong miền ổn định, có nghĩa là $\varphi = f - g < 0$. Ở đây tốc độ phân nhánh theo phản ứng 2 tỉ lệ với áp suất oxi là bé trong khi tốc độ đứt mạch theo phản ứng 4 là lớn, vì ở áp suất thấp các nguyên tử H dễ dàng khuếch tán đến thành bình và bị hủy diệt ở đó. Sự đứt mạch theo phản ứng 5 ở áp suất thấp không đóng vai trò đáng kể.

Ở áp suất cao hơn giới hạn ab phản ứng chuyển qua miền nổ, có nghĩa là $\varphi = f - g > 0$. Đó là vì việc tăng áp suất có lợi cho phản ứng phân nhánh (tốc độ phản ứng 2 tỉ lệ với áp suất oxi) nhưng lại cản trở sự khuếch tán của nguyên tử hiđro đến thành bình làm giảm tốc độ đứt mạch theo phản ứng 4.

Nếu tăng áp suất lên quá giới hạn trên bc thì phản ứng lại chuyển sang miền ổn định, nghĩa là $\varphi = f - g < 0$. Sở dĩ như vậy vì việc tăng áp suất không những có lợi cho phản ứng 2 (phân nhánh) mà còn lợi hơn cho phản ứng 5 (đứt mạch trong thể tích), vì tốc độ phản ứng 5 tỉ lệ bậc hai với áp suất (xem phương trình 13.10). Như vậy ở áp suất cao phản ứng lại chuyển sang miền ổn định.



Hình 13.4.
Phản ứng $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$;
Tốc độ phụ thuộc áp suất chung



Hình 13.3.
Ba giới hạn nổ của hỗn hợp $H_2 + O_2$ trong tọa độ lgP – T.
ab – giới hạn dưới (thứ nhất).
bc – giới hạn trên (thứ hai).
cd – giới hạn nổ nhiệt (thứ ba)

Nhưng nếu tiếp tục tăng áp suất cho đến khi vượt giới hạn thứ ba cd thì miền nổ lại xuất hiện. Tuy nhiên hiện tượng nổ lúc này có bản chất khác. Nguyên nhân dẫn đến sự nổ ở đây là lượng nhiệt do phản ứng (phát nhiệt) phát ra lớn hơn lượng nhiệt mà hệ có khả năng chuyển ra môi trường xung quanh, làm cho hệ tự nóng lên, tốc độ phản ứng tăng lên theo thời gian và dẫn đến sự nổ. Hiện tượng nổ này được gọi là nổ nhiệt sẽ được khảo sát ở §15.

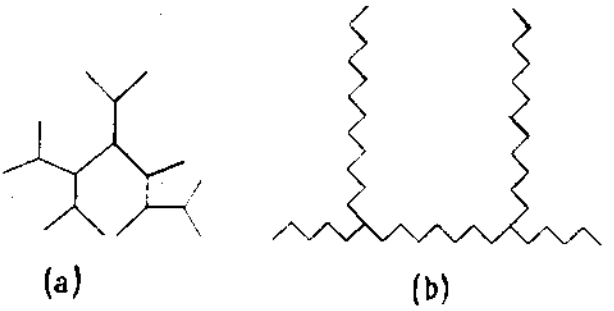
Nếu biểu diễn tốc độ phản ứng phụ thuộc vào áp suất trong trường hợp này ta sẽ nhận được đồ thị trên hình 13.4.

§14. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN PHÂN NHÁNH SUY THOÁI

Sự phân nhánh trong trường hợp phản ứng $H_2 + O_2$ là phân nhánh liên tục (hình 14.1a) vì mỗi nguyên tử H sau khi hình thành lại tiếp tục tham gia phản ứng phân nhánh ($H + O_2 \rightarrow OH + O$).

Tuy nhiên trong phản ứng oxi hóa các hiđrocacbon thường gặp sự phân nhánh không liên tục hay phân nhánh thứa (suy thoái) như được biểu diễn trên hình 14.1(b).

Đặc điểm của kiểu phân nhánh này là nó được thực hiện nhờ sự phân hủy sản phẩm trung gian của phản ứng.



Hình 14.1. Hai kiểu phân nhánh
(a) phân nhánh liên tục
(b) phân nhánh chậm (suy thoái)

Ví dụ phản ứng oxi hóa nhiều chất hữu cơ ở nhiệt độ 50 - 200°C có thể xảy ra theo sơ đồ :

$$1)\ R + O_2 \rightarrow RO_2$$

$$2)\ RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R,\ v.v$$

Ở đây mạch dây chuyền chính không phân nhánh. Sản phẩm trung gian của phản ứng là hiđropeoxit ROOH ; trong phân tử ROOH liên kết O - O có năng lượng liên kết yếu, khoảng 40 kcal, bị phân hủy chậm thành hai gốc tự do :

$$3)\ ROOH \rightarrow \dot{R}O + \dot{O}H$$

ta gọi đây là phản ứng phân nhánh suy thoái. Trong thời gian đầu sản phẩm trung gian ROOH chưa tích lũy được nhiều nên dây chuyền phát triển chậm. Theo thời gian lượng ROOH tăng lên, số gốc tự do tăng lên theo quy luật $e^{\varphi t}$. Thời gian cảm ứng trong trường hợp này là khá dài có khi đến hàng giờ.

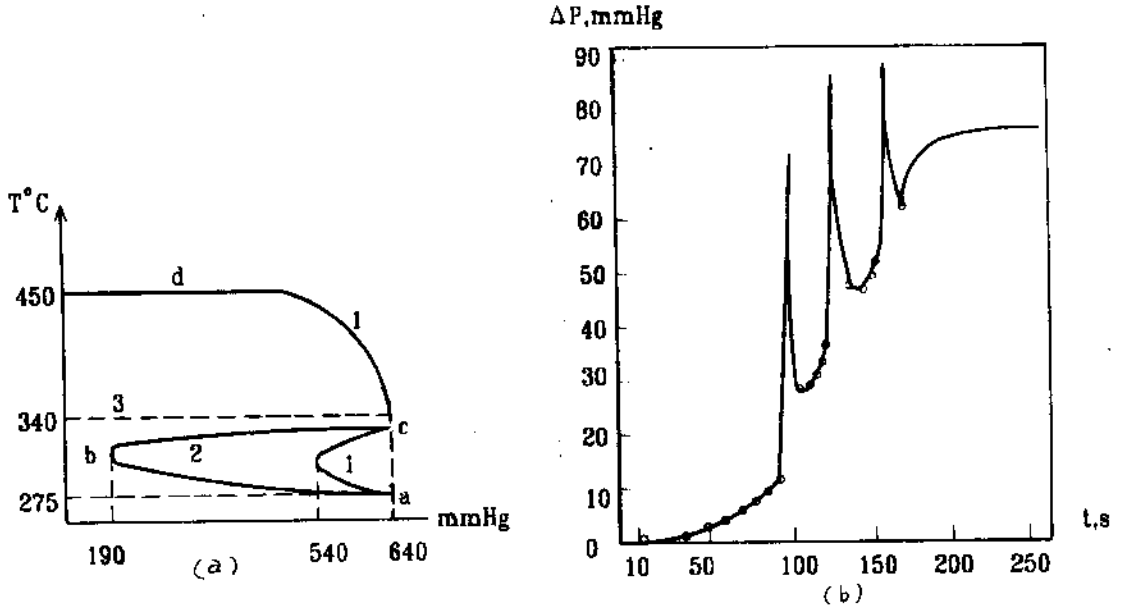
Ở nhiệt độ cao sản phẩm trung gian không phải là peoxit mà là anđehit được hình thành theo phản ứng $RO_2 \rightarrow R'CHO + R''O$ và sự phân nhánh được thực hiện bởi phản ứng oxi hóa anđehit theo sơ đồ :

$$4)\ R'CHO + O_2 \rightarrow R'CO + HO_2$$

Kết quả là số lượng gốc tự do trong hệ tăng lên. Phản ứng dây chuyền phân nhánh suy thoái cũng được đặc trưng bởi các giới hạn nổ, nhưng đối với phản ứng oxi hóa các hiđrocacbon cao (bắt đầu từ etan) thì tiếp cận với miền nổ có thêm một miền đặc biệt gọi là miền "ngọn lửa lạnh".

Để làm ví dụ, trên hình 14.2a trình bày các giới hạn nổ của phản ứng oxi hóa propan. Đồ thị được chia thành 3 miền : miền nổ (1), miền ngọn lửa lạnh (2), miền ổn định (3).

Hiện tượng oxi hóa có ngọn lửa lạnh là trong một khoảng nhiệt độ nhất định (thường 260°C - 320°C) phản ứng oxi hóa kèm theo sự phát ra các tia chớp xanh và sự gia tăng áp suất trong hệ (hình 14.2b). Sau khi tia chớp (kéo dài khoảng 1 giây) tắt thì áp suất cũng giảm. Số lần chớp có thể từ 1 đến 5.



Hình 14.2.
Phản ứng oxi hóa propan : $C_3H_8 + O_2$
a) Miền nổ (1), miền ngọn lửa lạnh (2) và miền ổn định (3) ;
b) Sự thay đổi áp suất ứng với các tia chớp huỳnh quang (ngọn lửa lạnh)

Hiện nay xác định được rằng hiện tượng oxi hóa có ngọn lửa lạnh đặc trưng cho các hiđrocacbon no (bắt đầu từ etan), không no (bắt đầu từ propilen), anđehit, ete. Thực nghiệm cũng chứng minh được rằng ngọn lửa lạnh là kết quả phát huỳnh quang của các phân tử fomanđehit HCHO bị kích thích. Hiện tượng oxi hóa có ngọn lửa lạnh thường đặc trưng bằng thời gian cảm ứng dài cỡ hàng chục phút, còn thời gian giữa hai tia chớp thường khoảng 6 – 10 giây. Theo lí thuyết phản ứng dây chuyền, sự xuất hiện vùng ngọn lửa lạnh có thể giải thích như sau :

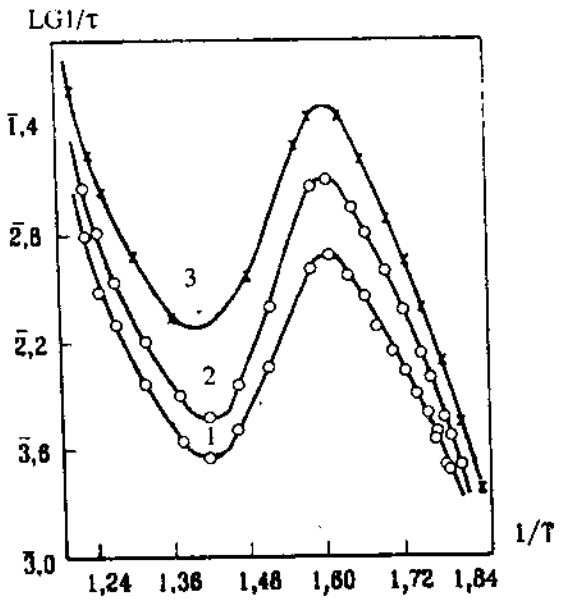
Trong khoảng nhiệt độ nhất định ứng với miền ngọn lửa lạnh (260 – 320°C) gốc $R\dot{O}_2^{\cdot}$ tham gia các phản ứng sau đây :

a) $RO_2^{\cdot} \rightarrow CH_3CHO + R'\dot{O}$

b) $RO_2^{\cdot} + CH_3CHO \rightarrow R\dot{O} + \dot{O}H + CH_3CO$

kết quả là mạch bị phân nhánh gây ra sự nổ dây chuyền.

Ở nhiệt độ thấp hơn miền ngọn lửa lạnh, gốc $RO_2^{\cdot}$ không bị phân hủy, do đó không tạo thành anđehit ; ở nhiệt độ cao hơn vùng ngọn lửa lạnh, gốc $RO_2^{\cdot}$ bị phân hủy quá nhanh, do đó không kịp phản ứng với anđehit theo phản ứng b.



Hình 14.3.
Phản ứng $C_4H_{10} + O_2$
Sự phụ thuộc lg (1/τ) vào 1/T (τ – thời gian cảm ứng).
1) P = 80 mmHg ; 2) P = 100 mmHg ;
3) P = 140 mmHg

Như vậy trong một khoảng nhiệt độ nhất định tốc độ phản ứng oxi hóa sẽ giảm khi nhiệt độ tăng. Ta gọi đó là miền hệ số nhiệt độ âm. Ví dụ đối với phản ứng oxi hóa etan miền nhiệt độ âm nằm giữa 300 và 350°C (hỗn hợp $2C_2H_6 + O_2$; P ~ 600 mmHg).

Đối với phần lớn các hiđrocacbon, miền hệ số nhiệt độ âm nằm trong khoảng 350 - 450°C. Để minh họa, trên hình 14.3 biểu diễn sự phụ thuộc của $\lg(1/\tau)$ vào nghịch đảo của nhiệt độ (τ là thời gian cảm ứng, $1/\tau$ tỉ lệ với tốc độ cực đại của phản ứng).

Khi kết thúc miền hệ số nhiệt độ âm, tốc độ phản ứng lại tăng bình thường theo nhiệt độ và đến giới hạn cd thì phản ứng chuyển sang miền nổ.

Nếu so sánh hai hình vẽ 13.3 và 14.2a thì ta thấy trong trường hợp phản ứng $H_2 + O_2$ bán đảo nổ nằm giữa hai giới hạn áp suất (thứ nhất và thứ hai), còn trong phản ứng oxi hóa hiđrocacbon bán đảo nổ nằm giữa hai giới hạn nhiệt độ.

Nói chung cần nêu lên nhận xét rằng so với phản ứng oxi hóa hiđro thì phản ứng oxi hóa hiđrocacbon là phức tạp hơn nhiều và cho đến nay còn nhiều chỗ chưa sáng tỏ. Chẳng hạn cách giải thích hệ số nhiệt độ âm như vừa nêu cũng chỉ là một giả thiết.

§15. NỔ NHIỆT

Như đã nói, vùng phía trên giới hạn cd trên đồ thị 13.3 là vùng nổ nhiệt. Lí thuyết nổ nhiệt có thể trình bày tóm tắt như sau :

Nếu một phản ứng phát hiện xảy ra với tốc độ W (bằng số phân tử sản phẩm hình thành trong 1 giây và $1cm^3$) thì lượng nhiệt do phản ứng phát ra trong 1 giây trong thể tích của bình phản ứng hay tốc độ phát nhiệt là :

$$q_1 = VQ'W$$

Ở đây Q' là lượng nhiệt phát ra khi hình thành 1 phân tử sản phẩm, cho nên $Q' = Q/N_o$, Q - nhiệt phản ứng khi hình thành 1 mol sản phẩm, còn N_o - số Avogadro. Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ đầu a của chất phản ứng theo công thức.

$W = ka^n e^{-E/RT}$, n = 1 nếu phản ứng là đơn phân tử, n = 2 nếu phản ứng là lưỡng phân tử.

Như vậy :
$$q_1 = \frac{VQka^n e^{-E/RT}}{N_o} \qquad (15.1)$$

Lượng nhiệt chuyển từ bình phản ứng qua thành bình ra môi trường xung quanh trong một giây hay tốc độ mất nhiệt là :

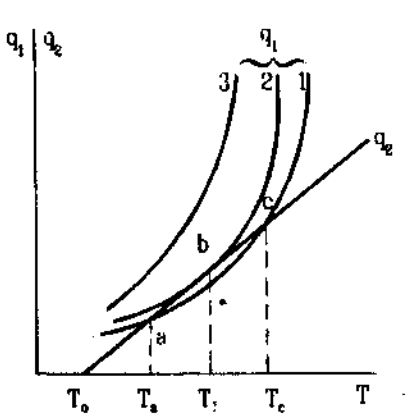
$$q_2 = \alpha(T - T_o)S \qquad (15.2)$$

trong đó α - hệ số tỏa nhiệt ; T - nhiệt độ trong bình phản ứng ; T_o - nhiệt độ thành bình phản ứng ; S - diện tích thành bình phản ứng.

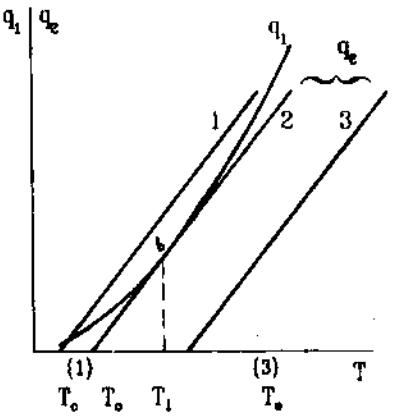
Trên hình 15.1 và 15.2 biểu diễn sự phụ thuộc của q_1 và q_2 vào nhiệt độ.

Hình 15.1 ứng với trường hợp khi thành bình phản ứng được giữ ở nhiệt độ không đổi T_o, chỉ thay đổi áp suất chất phản ứng, nghĩa là đại lương a trong công thức (15.1). Đường cong 1 ứng với nồng độ bé nhất $a = a_1$, đường cong 2 nồng độ trung gian a_2 và đường cong 3 - nồng độ lớn nhất a_3.

Nếu $a = a_1$ thì tốc độ phát nhiệt q_1 lúc đầu lớn hơn tốc độ mất nhiệt q_2, do đó chất phản ứng được đốt nóng lên. Tuy nhiên sự đốt nóng này chỉ xảy ra cho đến khi



Hình 15.1.
Sự phụ thuộc q_1 và q_2 vào T



Hình 15.2.
Sự phụ thuộc q_1 và q_2 vào T

đạt nhiệt độ T_a khi đó $q_1 = q_2$, sau đó khí không thể bị đốt nóng hơn nữa, vì ở nhiệt độ $T > T_a$, $q_2 > q_1$, cho nên nếu giả thiết khí bị đốt nóng lên quá T_a nó sẽ bị nguội đi cho đến T_a. Như vậy trong trường hợp này phản ứng xảy ra ở nhiệt độ ổn định T_a cao hơn T_o một ít, sự nổ không xảy ra.

Nếu $a = a_3$ thì tốc độ phát nhiệt q_1 (biểu diễn bằng đường cong cong 3) luôn luôn lớn hơn tốc độ mất nhiệt q_2 (biểu diễn bằng đường thẳng). Khí sẽ được liên tục đốt nóng trong quá trình phản ứng, tốc độ phản ứng tăng lên theo thời gian và kết quả dẫn đến sự nổ (nổ nhiệt).

Nếu $a = a_2$ hai đường q_1 và q_2 tiếp tuyến với nhau tại điểm b ứng với nhiệt độ T_1. Nồng độ a_2 chính là giới hạn nổ nhiệt tương ứng với nhiệt độ T_o cho sẵn của thành bình.

Nếu giữ khí phản ứng ở áp suất không đổi mà thay đổi nhiệt độ của thành bình thì sự phụ thuộc của q_1 và q_2 vào T được biểu diễn trên hình 15.2. Cũng lí luận tương tự như trên ta đi đến kết luận :

Nếu $T_1^{(1)} < T_o$ sự nổ không xảy ra ; nếu $T_o^{(3)} > T_o$ phản ứng dẫn đến sự nổ ; nhiệt độ thành bình T_o ứng với trường hợp khi q_1 tiếp tuyến với q_2 là nhiệt độ thấp nhất để phản ứng nổ có thể xảy ra T_o được gọi là nhiệt độ bốc cháy thấp nhất, hay đơn giản gọi là nhiệt độ bốc cháy ứng với áp suất P cho sẵn. Hiệu $\Delta T = T_1 - T_o$ được gọi là *độ đốt nóng trước nổ*.

Sự phụ thuộc giữa nhiệt độ bốc cháy T_o và áp suất P (hay nồng độ a) của khí phản ứng có thể tìm được từ điều kiện tiếp tuyến giữa q_1 và q_2. Từ điều kiện

$$q_1 = q_2 \text{ và } \frac{dq_1}{dT} = \frac{dq_2}{dT}$$

ta có

$$\frac{VQka^n e^{-E/RT_1}}{N_o} = \alpha(T_1 - T_o)S \qquad (15.3)$$

$$\frac{VQka^n E}{N_o RT_1^2} e^{-E/RT_1} = \alpha S \qquad (15.4)$$

chia 2 phương trình cho nhau, rút ra :

$$\frac{RT_1^2}{E} - T_1 + T_o = 0$$

2 nghiệm của phương trình bậc hai này là

$$T_1 = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4R\frac{T_o}{E}}}{\frac{2R}{E}}$$

Thông thường $T_o < 1000$ K, $E > 20$kcal, cho nên $RT_o/E < 0,05$. Nghiệm lớn $T_1 = T_+ \approx E/R \approx 10\ 000$ K không gặp trong thực tế nên có thể bỏ qua. Nghiệm bé ứng với điểm tiếp tuyến trên hình 15.1 và 15.2 có giá trị.

$$T_1 = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_o}{E}}}{2\frac{R}{E}} = \frac{2\left(\frac{RT_o}{E}\right) + 2\left(\frac{RT_o}{E}\right)^2 + 4\left(\frac{RT_o}{E}\right)^3 + \ldots}{2\frac{R}{E}}$$

Đẳng thức này nhận được khi áp dụng hệ thức

$$(1 - x)^{1/2} = 1 - \frac{1}{2}x - \frac{1.1}{2.4}x^2 - \frac{1.1.3}{2.4.6}x^3 - \frac{1.1.3.5}{2.4.6.8}x^4 - \ldots$$

với $$x = \frac{4RT_o}{E}$$

Vì $\frac{RT_o}{E} < 0,05$ nên có thể bỏ qua các số hạng từ $4\left(\frac{RT_o}{R}\right)^3$

trở đi, ta có $$T_I = T_o + \frac{RT_o^2}{E} \qquad (15.5)$$

Độ đốt nóng trước nổ

$$\Delta T_1 = T_1 - T_o = \frac{RT_o^2}{E} \qquad (15.6)$$

Vì $\frac{RT_o}{E} = \frac{\Delta T_1}{T_o} < 0,05$ là bé nên có thể sử dụng công thức gần đúng :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_o + \Delta T_1} = \frac{1}{T_o\left(1 + \frac{\Delta T_1}{T_o}\right)} \approx \frac{1}{T_o}\left(1 - \frac{\Delta T_1}{T_o}\right);$$

$$\frac{1}{T_1^2} = \frac{1}{T_o^2\left(1 + \frac{\Delta T_1}{T_o}\right)^2} \approx \frac{1}{T_o^2}\left(1 - 2\frac{\Delta T_1}{T_o}\right);$$

Thay giá trị của T_1 vào biểu thức (15.4) ta được :

$$\frac{QVka^n E}{N_o RT_o^2}\left(1 - 2\frac{\Delta T_1}{T_o}\right) e^{-\frac{E}{RT_o}\left(1 - \frac{\Delta T_1}{T_o}\right)} = \alpha S$$

nếu thay $\frac{\Delta T_1}{T_o} = \frac{RT_o}{E}$ ở hàm mũ và bỏ qua $\frac{2\Delta T_1}{T_o}$ so với đơn vị ở vế trái phương trình ta được :

$$\frac{QVka^n Ee}{N_o RT_o^2 \alpha S} e^{-E/RT_o} = 1 \qquad (15.7)$$

là biểu thức gắn liền a và T_o ở giới hạn nổ (e – cơ số loga tự nhiên). Giữa a là số phân tử trong 1 cm^3 và P là áp suất tính bằng mmHg có hệ thức $a = \frac{P}{T} 10^{19}$

Thay a vào (15.7) ta rút ra

$$\frac{QVkp^n Ee \,.\, 10^{19n}}{N_o RT_o^{2+n} \alpha S} e^{-E/RT_o} = 1 \qquad (15.8)$$

là biểu thức gắn liền áp suất khí ở giới hạn nổ và nhiệt độ bốc cháy T_o.

Để có thể kiểm tra bằng thực nghiệm, ta biến đổi (15.8) thành dạng :

$$\lg \frac{P}{T_o^{1+2/n}} = \frac{A}{T_o} + B \qquad (15.9)$$

với $A = \frac{\lg e}{R} \frac{E}{n} = \frac{0,217E}{n}$;

$B = \frac{1}{n} \lg b$; $b = \frac{NR\alpha S}{QVkeE \,.\, 10^{19n}}$

Dựa vào hệ thức (15.9) ta có thể tính được năng lượng hoạt hóa E từ độ dốc A của đường thẳng biểu diễn $\frac{P}{T_o^{1+2/n}}$ phụ thuộc $\frac{1}{T_o}$. Ví dụ đối với phản ứng phân hủy Cl_2O (n = 2) người ta tìm được A = 2500, từ đó suy ra $E = \frac{2A}{0,217} = 22$kcal.

So sánh nổ dây chuyền và nổ nhiệt.

Trước khi để kết thúc phần này ta hãy so sánh bản chất của sự nổ dây chuyền và nổ nhiệt.

Nếu tốc độ phản ứng hóa học trong những điều kiện nhất định tăng rất nhanh theo thời gian, đưa đến kết quả là phần lớn khối lượng vật chất phản ứng hết trong thời gian rất ngắn thì hiện tượng đó được gọi là sự bốc cháy hay sự nổ.

Có 2 nguyên nhân đưa đến sự nổ. Nếu tốc độ phản ứng không ngừng được tăng lên do kết quả của sự tăng số lượng gốc tự do trong hệ ở nhiệt độ không đổi thì đó là sự nổ dây chuyền.

Nếu tốc độ phản ứng phát nhiệt tăng lên do kết quả của sự tự đốt nóng của hệ khi điều kiện cân bằng nhiệt bị phá vỡ thì đó là sự nổ nhiệt.

Như vậy khác với nổ dây chuyền, nổ nhiệt chỉ có thể xảy ra đối với phản ứng phát nhiệt.

Về mặt cơ chế có một sự tương tự nhất định giữa các phản ứng nổ hóa học vừa khảo sát và phản ứng nổ hạt nhân của bom nguyên tử và bom nhiệt hạch. Sự nổ bom nguyên tử xảy ra theo cơ chế dây chuyền, khi mỗi hạt nhân uran bị phân rã giải

phóng ra một số nơtron, mỗi nơtron lại bắn phá tiếp làm phân rã một nguyên tử uran khác và giải phóng ra một số nơtron khác. Cứ như vậy các nguyên tử uran bị phân rã theo cơ chế dây chuyền phân nhánh, trong đó nơtron đóng vai trò giống như gốc tự do trong phản ứng hóa học.

Khác với bom nguyên tử, sự nổ bom nhiệt hạch xảy ra do kết quả tổng hợp các hạt nhân nhẹ (hiđro) kèm theo sự giải phóng ra một năng lượng rất lớn. Nhờ năng lượng được giải phóng mà tốc độ phản ứng tổng hợp hạt nhân tăng lên rất nhanh dẫn đến sự nổ. Như vậy sự nổ của bom nhiệt hạch có bản chất nổ nhiệt.

Câu hỏi

1. Nêu những đặc điểm của phản ứng gốc tự do.

2. Phản ứng dây chuyền gồm những giai đoạn cơ bản gì ?

3. Phân biệt các phản ứng dây chuyền không phân nhánh, phân nhánh và phân nhánh thoái hóa.

4. Chứng minh rằng đối với phản ứng dây chuyền phân nhánh tồn tại hai giới hạn nổ. Giải thích ý nghĩa các giới hạn đó.

5. Phân biệt nổ dây chuyền và nổ nhiệt. Điều kiện nổ dây chuyền và nổ nhiệt có gì khác nhau ?

Bài tập

1. Phản ứng phân hủy nhiệt metan xảy ra theo cơ chế giả thiết sau đây :

$$CH_4 \xrightarrow{k_1} CH_3 + H$$

$$CH_4 + CH_3 \xrightarrow{k_2} C_2H_6 + H$$

$$CH_4 + H \xrightarrow{k_3} CH_3 + H_2$$

$$H + CH_3 + M \xrightarrow{k_4} CH_4 + M$$

M là một phần tử bất kì trong hệ. Hãy áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định đối với H và CH_3 để thiết lập phương trình động học hình thành C_2H_6.

ĐS : $$\frac{d(C_2H_6)}{dt} = k_2(CH_3)(CH_4) = \left[\frac{k_1 k_2 k_3 (CH_4)^3}{k_4(M)}\right]^{1/2}$$

2. Phản ứng phân hủy axit nitric được giả thiết xảy ra theo cơ chế :

$$HNO_3 \xrightarrow{k_1} HO + NO_2$$

$$HO + NO_2 \xrightarrow{k_2} HNO_3$$

$$HO + HNO_3 \xrightarrow{k_3} H_2O + NO_3$$

Dựa vào nguyên lí nồng độ ổn định (đối với OH) hãy chứng minh phương trình :

$$\frac{d(HNO_{3)}}{dt} = -2k_1(HNO_3)\ \frac{1}{\dfrac{1 + k_2(NO_2)}{k_3(HNO_3)}}$$

3. Phản ứng $NO_2Cl \rightarrow NO_2 + 1/2\ Cl_2$ xảy ra theo cơ chế :

$$NO_2Cl \xrightarrow{k_1} NO_2 + Cl$$

$$NO_2Cl + Cl \xrightarrow{k_2} NO_2 + Cl_2$$

Áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định đối với Cl hãy chứng minh rằng.

$$\frac{d(NO_2Cl)}{dt} = -2k_1(NO_2Cl)$$

4. Phản ứng phân hủy nhiệt N_2O_5 xảy ra theo cơ chế

$$N_2O_5 \xrightarrow{k_1} NO_2 + NO_3$$

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k'_1} N_2O_5$$

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO_2 + NO + O_2$$

$$NO + N_2O_5 \xrightarrow{k_3} 3NO_2$$

Áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định đối với NO_3 và NO hãy chứng minh rằng.

$$\frac{d(N_2O_5)}{dt} = 2k_1\left(\frac{k'_1}{k'_1 + k_2} - 1\right)[N_2O_5]$$

Chương IV

QUANG HÓA HỌC

§16. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN

16.1. Các giai đoạn của phản ứng quang hóa

Quang hóa học là lĩnh vực nghiên cứu phản ứng hóa học dưới tác dụng của tia bức xạ thuộc vùng nhìn thấy và tử ngoại, khi phân tử hấp thụ năng lượng bức xạ và chuyển sang trạng thái kích thích electron. Các tia hồng ngoại không đủ năng lượng để kích thích trạng thái electron, còn phản ứng xảy ra dưới tác dụng của các tia cứng (tử ngoại xa, tia X, tia γ) được nghiên cứu trong lĩnh vực hóa bức xạ.

Phản ứng quang hóa bao gồm ba giai đoạn cơ bản sau :

a) Giai đoạn hấp thụ photon, trong đó phân tử chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích electron.

b) Giai đoạn quang hóa sơ cấp, trong đó các phân tử bị kích thích tham gia trực tiếp vào phản ứng.

c) Giai đoạn quang hóa thứ cấp, còn gọi là giai đoạn phản ứng "tối" hoặc phản ứng nhiệt, trong đó các sản phẩm của giai đoạn sơ cấp tham gia phản ứng.

Ví dụ.

Đối với phản ứng $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$ được kích thích bởi ánh sáng đã khảo sát ở §12 thì ba giai đoạn đó là :

Hấp thụ photon : $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl_2^*$

Giai đoạn sơ cấp : $Cl_2^* \rightarrow 2Cl$

Giai đoạn thứ cấp : $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$

Phân tử A có thể hấp thụ trực tiếp năng lượng bức xạ để chuyển lên trạng thái kích thích A^*, nhưng cũng có thể bị kích thích gián tiếp bằng cách va chạm với một phân tử D^* khác đã bị kích thích :

$$D + h\nu \rightarrow D^*$$

$$D^* + A \rightarrow D + A^*$$

Ở đây chất D được gọi là chất cảm quang, đó là chất cho năng lượng, còn A là chất nhận năng lượng.

Đặc điểm của phản ứng quang hóa là có độ chọn lọc cao so với phản ứng nhiệt. Trong phản ứng nhiệt, phân tử ở trạng thái electron cơ bản. Khi đốt nóng phân tử bị kích thích lên các mức dao động cao, ta nói nó ở trạng thái "nóng". Khác với sự kích thích bằng nhiệt không có tính chọn lọc, vì mọi phân tử và mọi liên kết đều có thể đồng thời bị kích thích, ánh sáng với bước sóng thích hợp có thể kích thích một phân tử hoặc một liên kết nhất định mà không đụng đến các phân tử hoặc liên kết khác.

16.2. Các định luật quang hóa

Phản ứng quang hóa tuân theo các định luật sau đây :

1) *Định luật Grotthuss và Draper* phát biểu : Chỉ ánh sáng bị hệ hấp thụ mới có khả năng gây ra phản ứng, nói cách khác, phản ứng quang hóa chỉ có khả năng xảy ra nếu phân tử hấp thụ ánh sáng.

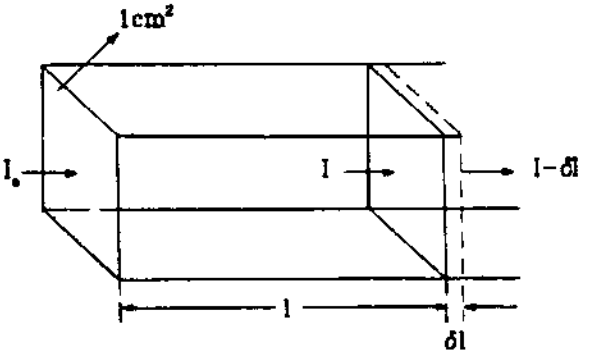
2) *Định luật Einstein* phát biểu : Một photon hay lượng tử ánh sáng bị hấp thụ chỉ có khả năng kích thích một phân tử trong giai đoạn sơ cấp. Định luật này còn được gọi là định luật đương lượng quang hóa.

3) Khi hấp thụ photon, phân tử có xác suất nhất định bị kích thích lên trạng thái singlet thấp nhất S_1 hoặc triplet thấp nhất T_1. Trong phần lớn phản ứng quang hóa hữu cơ trong dung dịch, phân tử bị kích thích lên trạng thái S_1 hoặc T_1. Quy luật này do Kasha tổng kết từ thực nghiệm, chủ yếu đối với các phản ứng quang hóa hữu cơ.

4) Ngoài 3 định luật quang hóa vừa nêu, có thể kể thêm định luật Lambert - Beer về sự hấp thụ ánh sáng.

Giả thiết có một luồng ánh sáng đơn sắc có cường độ I_o ec/cm^2.s đi qua một dung dịch có tiết diện 1cm^2 (xem hình 16.1)

Giả thiết ở độ sâu l cường độ ánh sáng đi tới là I, và khi đi qua lớp mỏng δl cường độ giảm một lượng δI. Gọi n là số phân tử chất hấp thụ ánh sáng trong một cm^3. Như vậy số phân tử trong lớp mỏng δl là $\delta n = n\delta l$. Vì số photon bị hấp thụ tỉ lệ với số phân tử hấp thụ ánh sáng nên có thể viết :



Hình 16.1.
Sự hấp thụ ánh sáng trong lớp mỏng

$$\frac{\delta I}{I} = k\delta n = kn\delta l \qquad (16.1)$$

trong đó k - hệ số tỉ lệ. Phương trình (16.1) là biểu thức toán học của định luật Lambert - Beer.

Lấy tích phân của (16.1) và chú ý đến điều kiện đầu $I = I_o$ khi $I = 0$ ta được :

$$\ln \frac{I}{I_o} = -knl \qquad (16.2)$$

hoặc

$$\frac{I}{I_o} = e^{-knl} \qquad (16.3)$$

Tỉ số $T = \frac{I}{I_o}$ được gọi là độ truyền quang, $-\lg T = \lg \frac{I_o}{I} = A$ được gọi là độ hấp thụ (trước đây gọi là mật độ quang).

Trong các biểu thức trên, n là nồng độ tính bằng phân tử/cm^3. Nếu nồng độ tính bằng mol/lít và kí hiệu C ta có :

$$kn = \varepsilon C \tag{16.4}$$

nghĩa là $$\frac{\varepsilon}{k} = \frac{n}{C} = \frac{6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot C}{1000 \cdot C} \approx 6 \cdot 10^{20},$$

Khi đó biểu thức (16.3) trở thành $$\frac{I}{I_o} = e^{-\varepsilon Cl} \tag{16.5}$$

Ta gọi : k là hệ số hấp thụ phân tử

ε là hệ số tắt hay hệ số hấp thụ

Theo định luật Lambert - Beer (hệ thức 16.1) thì tỉ số $\delta I/I$ không phụ thuộc vào cường độ I của ánh sáng. Điều này chỉ đúng với sự chiếu sáng thông thường. Nếu ánh sáng có cường độ rất lớn (ví dụ tia lade) thì định luật Lambert - Beer bị vi phạm. Ta hãy phân tích ví dụ sau đây :

Ví dụ

Cho một luồng ánh sáng có cường độ $I = 10^{-7}$ J/cm^2.s chiếu vào một lớp mỏng chất hấp thụ dày $\delta l = 0{,}1mm = 10^{-2}cm$. Giả thiết nồng độ chất hấp thụ là $C = 10^{-6}$ M hoặc $n = 10^{-6}.6.10^{23}/1000 = 10^{15}$ phân tử /cm^3. Cho $k \approx 10^{-16}$, từ công thức (16.1) ta tính được $|\delta I| = I.k.n.\delta l = 10^{-7}.10^{-16}.10^{15}.10^{-2} = 10^{-10}$ J/cm^2.s.

Đối với ánh sáng thường, $h\nu \approx 10^{-19}$ J nghĩa là có :

$$\frac{|\delta I|}{h\nu} = \frac{10^{-10}}{10^{-19}} = 10^9$$

photon bị hấp thụ trong 1 giây bởi lớp mỏng 0,1 mm trên diện tích một cm^2, khi bị chiếu sáng bởi ánh sáng có cường độ 10^{-7} J/cm^2.s. Đó thường là cường độ ánh sáng lọt qua máy chụp ảnh. Cường độ ánh sáng mặt trời trực tiếp khi trời nắng có giá trị $I \approx 10^{-2}$ J/cm^2.s, trong điều kiện đó lớp mỏng sẽ hấp thụ 10^5 lần lớn hơn nghĩa là 10^{14}photon /cm^2.s. Số phân tử ở trong lớp mỏng δl là $\delta n = n\delta l = 10^{15}.10^{-2} = 10^{13}$ phân tử. Vậy trung bình mỗi phân tử hấp thụ 10 photon trong một giây. Quá trình kích thích (hấp thụ photon) và quay về trạng thái cơ bản có thể biểu diễn bởi sơ đồ :

$$A \underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} A^*$$

Bây giờ ta giả thiết mẫu được chiếu bởi một xung lade phát ra 10^{15} photon trong 10^{-8} giây. Theo trên tỉ số $\delta I/I = 10^{-3}$ nghĩa là trong trường hợp này có 10^{12} photon bị hấp thụ trong 10^{-8} giây. Tốc độ quay về trạng thái cơ bản thường là 10^9 lần trên giây hay 10 lần trong 10^{-8} giây. Như vậy, khi chiếu mẫu bằng tia lade tốc độ kích thích vượt tốc độ quay về trạng thái cơ bản 10^{11} lần.

Kết quả là nồng độ của A^* ở trạng thái kích thích tăng lên đáng kể. Sự tính toán cho thấy trong trường hợp này $[A] \approx [A^*]$. Lúc này sự phát xạ cưỡng bức có vai trò đáng kể, nó làm giảm khả năng hấp thụ ánh sáng.

Thực vậy, khi một vật bị chiếu sáng có ba quá trình xảy ra đồng thời.

1) Sự hấp thụ tia bức xạ ;

2) Sự phát xạ tự phát ;

3) Sự phát xạ cưỡng bức.

Khác với quá trình 2 xảy ra tự phát, các quá trình 1 và 3 xảy ra trong trường tia bức xạ (cưỡng bức). Nếu $[A^*] << [A]$ thì quá trình 3 có thể bỏ qua, đó là trường hợp thông thường. Nếu $[A^*] \approx [A]$ thì quá trình 3 trở nên đáng kể, vì xác suất chuyển dời của 2 quá trình 1 và 3 là ngang nhau. Khác với sự phát xạ tự phát, sự phát xạ cưỡng bức truyền đi cùng chiều với tia đi tới. Kết quả là khả năng hấp thụ của lớp hấp thụ giảm hẳn, ta gọi đó là sự hấp thụ âm. Nếu tăng cường độ tia lade đến giá trị tới hạn ($\approx 10^{24}$ photon /cm^2 . s) thì lớp hấp thụ sẽ trở nên trong suốt, nghĩa là nó không còn khả năng hấp thụ. Lúc này định luật Lambert – Beer mất hết ý nghĩa.

16.3. Hiệu suất lượng tử

Hiệu suất lượng tử φ của phản ứng quang hóa là tỉ số giữa số phân tử phản ứng δN và số photon bị hấp thụ δN_0 trong đơn vị thời gian.

$$\varphi = \frac{\Delta N}{\Delta N_0} = \frac{\text{Số phân tử phản ứng}}{\text{Số photon bị hấp thụ}}$$

trong đó $\Delta N_0 = \frac{\Delta I}{h\nu}$, ΔI – năng lượng bức xạ bị hấp thụ,

$h\nu$ – năng lượng photon.

Ví dụ 1.

Nếu một quá trình chỉ bao gồm giai đoạn quang hóa sơ cấp thì $\varphi = \frac{\Delta N}{\Delta N_0} = 1$ theo đúng định luật đương lượng quang hóa của Einstein. Ở đây số phân tử bị kích thích và phản ứng đúng bằng số photon bị hấp thụ. Như vậy để kích thích 1 mol chất cần $N_0 = 6{,}02.10^{23}$ photon được hấp thụ. N_0 photon được gọi là một einstein, cũng tương tự như $6{,}02.10^{23}$ electron = 96.487 Coulomb được gọi là 1 faraday.

Trong đa số trường hợp sự tham gia của các giai đoạn quang hóa thứ cấp làm cho φ khác 1.

Ví dụ 2.

Phản ứng quang hóa $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ ở vùng sóng $\lambda = 280 \div 300$ nm xảy ra theo sơ đồ :

$HI + h\nu \rightarrow H + I$ (phản ứng sơ cấp)

$H + HI \rightarrow H_2 + I$

$I + I \rightarrow I_2$ } Phản ứng thứ cấp, phản ứng nhiệt

$2HI + h\nu \rightarrow H_2 + I_2$ (Phản ứng tổng cộng)

$$\varphi = \frac{\Delta N}{\Delta N_0} = \frac{2}{1} = 2$$

Ví dụ 3.

Phản ứng quang hóa $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ ở bước sóng $\lambda = 366$ nm. xảy ra theo sơ đồ :

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2^*$ (dấu* chỉ phân tử bị kích thích)

$NO_2^* + NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$

$2NO_2 + h\nu \rightarrow 2NO + O_2$

$$\varphi = \frac{2}{1} = 2$$

Ví dụ 4.

Phản ứng quang hóa $(CH_3)_2CO \rightarrow CO + C_2H_6$ ở vùng sóng $\lambda < 330$ nm xảy ra theo sơ đồ :

a) $(CH_3)_2CO + h\nu \rightarrow \dot{C}H_3 + CH_3\dot{C}O$ (sơ cấp)

b) $CH_3\dot{C}O \rightarrow CO + \dot{C}H_3$ (thứ cấp, cho sản phẩm chính)

c) $2\dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6$ (thứ cấp, cho sản phẩm chính)

d) $2CH_3\dot{C}O \rightarrow (COCH_3)_2$ (điaxetyl, sản phẩm phụ)

e) $CH_3\dot{C}O + \dot{C}H_3 \rightarrow (CH_3)_2CO$ (chất đầu)

Trong phản ứng này $\varphi = 0,2$. Việc $\varphi < 1$ là do các phản ứng thứ cấp d và e.

Ví dụ 5.

Phản ứng quang phân amoniac

$$2NH_3 \xrightarrow{h\nu} N_2 + 3H_2$$

Xảy ra ở bước sóng $\lambda = 210$ nm có $\varphi = 0,2$. Ở đây $\varphi < 1$ là do một phần các gốc tự do hình thành trong phản ứng sơ cấp tái kết hợp thành phân tử ban đầu.

Ví dụ 6.

Phản ứng $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$ được kích thích bởi bước sóng $\lambda = 400$ nm có $\varphi = 10^5$. $\varphi \gg 1$ gây ra do cơ chế dây chuyền xảy ra như sau :

$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\dot{C}l$ (Phản ứng sơ cấp : khơi mào)

$\dot{C}l + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H}$ } (Phản ứng thứ cấp : dây chuyền phát triển mạch)

$\dot{H} + Cl_2 \rightarrow HCl + \dot{C}l$ }

...

Ví dụ 7.

Phản ứng quang phân xeton $RR'CO \xrightarrow{h\nu} RR' + CO$ trong pha khí có $\varphi \approx 0$. Ở đây $\varphi = 0$ gây ra do hiệu ứng "lồng" : 2 gốc tự do sau khi hình thành trong phản ứng sơ cấp, do bị nhốt trong "lồng" tạo bởi dung môi, tái kết hợp thành phân tử xeton ban đầu.

Ví dụ 8.

Phản ứng brom hóa quang hóa axit xinamic thành axit đibrom xinamic.

$$C_6H_5CH = CHCOOH + Br_2 \longrightarrow C_6H_5CHBr - CHBrCOOH$$

xảy ra ở bước sóng $\lambda = 435,8$ nm và nhiệt độ 30°C. Khi chiếu sáng với cường độ $1,4.10^{-3}$ J.s^{-1} trong thời gian 1105s thì lượng brom giảm 0,075 mmol. Hãy tính hiệu suất lượng tử φ, cho biết 80% ánh sáng đi qua dung dịch bị hấp thụ.

Lời giải.

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda} = \frac{6,62.10^{-34}.3.10^{8}}{435,8.10^{-9}} = 4,54.10^{-19}\text{J/photon}$$

Lượng photon bị hấp thụ : $\Delta N_o = \frac{1,4 . 10^{-3}\, 0,8 . 1105}{4,54 . 10^{-19}} = 2,74 . 10^{18}$ photon

Số phân tử Br_2 phản ứng : $\Delta N = 7,5.10^{-5}.6,02.10^{23} = 45,2.10^{18}$

Hiệu suất lượng tử : $\varphi = \frac{\Delta N}{\Delta N_o} = \frac{45,2 . 10^{18}}{2,74 . 10^{18}} = 16,5.$

16.4. Chất cảm quang

Chất cảm quang (photosensitiser) là chất có khả năng hấp thụ ánh sáng và truyền năng lượng tích lũy được cho phân tử khác qua va chạm phân tử. Ví dụ hiđro không có khả năng hấp thụ ánh sáng (trong suốt đối với tia bức xạ), tuy nhiên nếu hỗn hợp hiđro và hơi thủy ngân được chiếu sáng bằng đèn hơi thủy ngân thì xảy ra phản ứng :

$$Hg + h\nu \rightarrow Hg^*$$
$$Hg^* + H_2 \rightarrow 2H + Hg$$

Ở đây hơi Hg là chất cảm quang, nó hấp thụ photon và truyền năng lượng đó cho phân tử H_2. Quá trình này có thể xảy ra vì năng lượng phân li hiđro là 4,4 eV, trong khi năng lượng của mức kích thích đầu tiên của Hg là 4,9 eV. Hg^* cũng có thể kích thích sự phân li của NH_3 và một số hợp chất hữu cơ khác.

Ion uranyl UO_2^{2+} cũng là một chất cảm quang. Ví dụ khi có mặt ion uranyl, axit oxalic bị phân hủy ở bước sóng $\lambda = 254 \div 435$ nm theo sơ đồ :

$$H_2C_2O_4 + (UO_2^{2+}) \rightarrow CO + CO_2 + H_2O + (UO_2^{2+})$$

Ví dụ 9.

Một dung dịch gồm axit oxalic 0,01M và uranyl sunfat 0,05M được chiếu sáng bởi bước sóng $\lambda = 300$ nm. Thí nghiệm cho thấy trung bình 1 photon bị hấp thụ làm phân hủy 0,57 phân tử axit oxalic. Tính năng lượng bức xạ cần để phân hủy 1 mol axit oxalic.

Lời giải.

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda} = \frac{6,62 . 10^{-34} . 3 . 10^8}{300 . 10^{-9}} = 6,62 . 10^{-19}\,J/photon$$

Để phân hủy 0,57 phân tử axit cần 1 photon.

Để phân hủy 1 mol axit cần $\frac{N_o}{0,57}$ photon ứng với năng lượng

$$\frac{6,62 . 10^{23}}{0,57} . 6,62 . 10^{-19} = 7 . 10^5\,J = 167\,kcal$$

Ở đây lượng ion uranyl không biến đổi. Như vậy dựa vào lượng axit oxalic phân hủy ta có thể tính được năng lượng bức xạ bị hấp thụ, đó là nguyên lí hoạt động của bức xạ kế oxalat (uranyl oxalat actinometer), cho phép ta xác định được cường độ bức xạ trong các phản ứng quang hóa.

16.5. Năng lượng photon

Năng lượng cần thiết để kích thích phân tử có thể xác định từ phổ hấp thụ hoặc phát xạ của phân tử dựa theo công thức :

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

Trong đó h – hằng số Planck, ν – tần số bức xạ (s^{-1})

E_1 và E_2 – năng lượng của trạng thái đầu và cuối của phân tử. Vị trí các vạch phổ có thể xác định bởi tần số ν, bước sóng $\lambda = \frac{c}{\lambda}$ (c – tốc độ ánh sáng bằng 3. 10^{10} cm/s), hoặc số sóng $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$.

Bước sóng λ thường đo bằng nanomet (nm), cm, milimicron (mμ) hay anstron (Å).

$$1nm = 10^{-9}m = 10^{-7}cm = 1m\mu = 10\ (Å).$$

Ví dụ bước sóng λ = 5000 Å là ứng với tần số

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 . 10^{10} cm . s^{-1}}{5 . 10^{-5} cm} = 6 . 10^{14} s^{-1}$$

số sóng

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5 . 10^{-5} cm} = 2 . 10^{4} cm^{-1},$$

và năng lượng.

$$E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6{,}62 . 10^{-34} J . s . 3 . 10^{10} cm . s^{-1}}{\lambda(cm)} = \frac{19{,}8 . 10^{-24}}{\lambda(cm)} J = \frac{2{,}86 . 10^{-3}}{\lambda(cm)} kcal/mol.$$

Thay $\lambda = 5.10^{-5}$cm được $E_2 - E_1 = \frac{2{,}86 . 10^{-3}}{5 . 10^{-5}} = 57{,}2$ kcal/mol.

Như đã nói, năng lượng của 1 mol photon ($6{,}02.10^{23}$ photon) được gọi là 1 einstein. Vậy 1 einstein ứng với bước sóng 500 nm bằng 57,2 kcal.

1 einstein ứng với bước sóng 200 nm bằng $\frac{2{,}86 . 10^{-3}}{2 . 10^{-5}} = 143$ kcal.

Năng lượng một số bước sóng được ghi ra ở bảng 16.1. Đối với các phản ứng quang hóa hữu cơ, người ta thường sử dụng vùng sóng từ 200 – 700 nm. Giới hạn này được chọn vì những sóng λ < 200 nm không đi qua thạch anh là chất thường dùng làm bình phản ứng, còn những sóng λ > 700 nm thì bắt đầu chuyển sang vùng hồng ngoại (chỉ có khả năng kích thích dao động).

Bảng 16.1. ***Bước sóng, số sóng và năng lượng photon***

λ	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	$E_2 - E_1$	
		kcal/mol	eV*
200	50000	143,0	6,20
300	33333	95,3	4,13
400	25000	71,5	3,10
500	20000	57,2	2,48
600	16666	47,7	2,07
700	14286	40,8	1,77

* 1eV (electron von) = 23,06 kcal/mol = 80 68 cm^{-1}

16.6. So sánh phản ứng quang hóa và phản ứng nhiệt

Phản ứng nhiệt là phản ứng được kích thích bởi nhiệt. Nội năng của phân tử là tổng các phần đóng góp của các dạng chuyển động : tịnh tiến, quay, dao động, electron và hạt nhân. Khi nâng cao nhiệt độ phân tử nóng lên có nghĩa là nó đi nhanh hơn, quay nhanh hơn, và một số bị kích thích lên các mức dao động cao hơn, nhưng electron và hạt nhân vẫn nằm ở trạng thái cơ bản.

Ví dụ 10.

Tính ΔE giữa hai mức dao động của phân tử CO ở nhiệt độ phòng có số sóng $\bar{\nu} = 2170 cm^{-1}$.

Lời giải. $\Delta E = h\nu = hc\bar{\nu} = 6{,}6 . 10^{-34} (J . s) . 3 . 10^{10} (cm . s^{-1}) . 2170 (cm^{-1})$

$= 4{,}3.10^{-20} J \approx 1.10^{-20}$ cal $= 1.10^{-20}.6.10^{23}$ cal/mol $= 6$ kcal/mol.

Đối với nhiều phân tử hữu cơ điển hình $\Delta E_{dd} = 2 \div 10$ kcal/mol.

Ví dụ 11.

Tính động năng trung bình của một phân tử ở T = 300 K.

Lời giải. Đối với khí lí tưởng ta có :

$$E = \frac{3kT}{2} = 1{,}5.1{,}38.10^{-23}.300 = 6{,}21.10^{-21} J = 1{,}48.10^{-21} \text{ cal} =$$

$$= 1{,}48.10^{-21}.6.10^{23} \text{ cal/mol} = 0{,}9 \text{ kcal/mol}.$$

Rõ ràng ở nhiệt độ thường, phân tử vẫn nằm ở mức dao động cơ bản. Chỉ ở nhiệt độ cao, một tỉ lệ nhỏ các phân tử bị kích thích dao động, và ở nhiệt độ rất cao phân tử mới bị phân li. Năng lượng phân li liên kết C–H trong CH_4 là 101 kcal/mol, năng lượng phân li liên kết C–C trong C_2H_6 là 83 kcal/mol.

Kích thích quang hóa là một phương pháp đưa phân tử lên trạng thái kích thích electron.

Ánh sáng nhìn thấy ($\lambda = 700 \div 400$ nm) và tử ngoại gần ($\lambda = 400 \div 200$ nm) có năng lượng nằm trong giới hạn 40 ÷ 143 kcal/mol như được thấy ở bảng 16.1.

Năng lượng đó là đủ để đưa phân tử lên trạng thái kích thích electron.

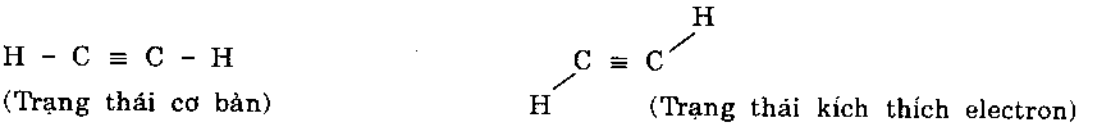
Kích thích nhiệt và kích thích quang hóa khác nhau ở những điểm sau :

a) *Về hệ số nhiệt độ.* Hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng là tỉ số của tốc độ phản ứng W ở 2 nhiệt độ chênh lệch nhau 10 độ, $\eta_T = \frac{W_{T+10}}{W_T}$ Đối với phản ứng nhiệt, thông thường $\eta_T = 2 \div 3$. Đối với phản ứng quang hóa sơ cấp $\eta_T = 1$ (tốc độ không phụ thuộc nhiệt độ). Tuy nhiên đa số các phản ứng quang hóa bao gồm các giai đoạn sơ cấp và thứ cấp (phản ứng nhiệt), do đó $\eta_T > 1$.

b) *Về tính chọn lọc.* Kích thích nhiệt không có tính chọn lọc, khi bị đốt nóng tất cả các phân tử đều nóng lên, sự va chạm giữa các phân tử dẫn đến một sự phân bố cân bằng năng lượng (phân bố Maxwell – Boltzmann). Kích thích quang hóa có tính chọn lọc cao, chỉ những phân tử hấp thụ ánh sáng mới bị kích thích và phản ứng (định luật Grotthuss – Draper). Năng lượng của một photon bị hấp thụ chỉ tập trung ở một phân tử và kích thích một phân tử (định luật Einstein).

c) *Về cấu tạo phân tử.* Trong kích thích nhiệt phân tử giữ nguyên cấu tạo hình học, còn trong kích thích quang hóa phân tử chuyển từ trạng thái electron cơ bản sang

trạng thái kích thích electron thường có cấu tạo hình học khác với trạng thái cơ bản. Lấy ví dụ phân tử axetilen, ở trạng thái cơ bản là phân tử thẳng, còn ở trạng thái kích thích electron phân tử gãy :



(Trạng thái cơ bản) (Trạng thái kích thích electron)

Hoặc phân tử fomanđehit là phân tử phẳng ở trạng thái cơ bản S_0 với momen lưỡng cực μ = 2,3 D, còn ở trạng thái kích thích S_1 là hình chóp có μ = 1,5 D :

(Trạng thái S_0, μ = 2,3 D) (Trạng thái S_1 , μ = 1,5 D)

16.7. Phản ứng quang hợp

Phản ứng quang hóa quan trọng nhất xảy ra trong thế giới tự nhiên là phản ứng quang hợp mà sơ đồ tổng hợp như sau :

$$CO_2 + H_2O + h\nu + \text{clorophin} \rightarrow \frac{1}{n}(CH_2O)_n + O_2 + \text{clorophin}$$

Clorophin là một phức cơ kim chứa Mn đưa lại màu xanh cho lá cây (diệp lục tố), nó hấp thụ ánh sáng Mặt Trời và đóng vai trò chất cảm quang, chất này truyền năng lượng hấp thụ được cho khí cacbonic và hơi nước để phản ứng tạo thành oxi và cacbonhiđrat $(CH_2O)_n$, ví dụ xenlulozơ, đường. Nhờ phản ứng này rừng được xem là lá phổi của thế giới.

Phản ứng quang hợp là phản ứng thu nhiệt, quang năng được tích luỹ dưới dạng hóa năng là năng lượng liên kết trong phân tử cacbonhiđrat. Khi đốt cháy, năng lượng đó chuyển thành nhiệt, hiệu ứng nhiệt đo được là 112 kcal/mol.

$$\frac{1}{n}(CH_2O)_n + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \Delta H = -112 \text{ kcal/mol.}$$

Điều đó cho thấy phản ứng ngược lại (tức quang hợp) phải có năng lượng hoạt hóa không nhỏ hơn 112 kcal/mol, tương đương với năng lượng của photon có bước sóng $\nu \leqslant 230$ nm. Nhưng bức xạ sóng ngắn cực tím này của Mặt Trời bị khí quyển hấp thụ không đạt tới mặt đất, từ đó kết luận : muốn tích lũy được 112 kcal/mol phản ứng quang hợp phải đi qua nhiều bước, mỗi bước hấp thụ 1 photon. Thực nghiệm trên tảo cho thấy phản ứng cần 8 photon cho 1 phân tử CO_2.

Ví dụ 12.

Nếu 8 photon có bước sóng λ = 600 nm là cần thiết để tạo ra 1 phân tử sản phẩm quang hợp có thiêu nhiệt là 112 kcal/mol thì hiệu suất Φ chuyển quang năng thành hóa năng là bao nhiêu ?

Giải.

$$1\text{photon} : \varepsilon = \frac{2{,}86 \cdot 10^5}{6000} = 47{,}7 \text{ kcal/mol}$$

$$8 \text{ photon} : E = 47{,}7 \times 8 = 381 \text{ kcal/mol}$$

$$\Phi = \frac{\text{Năng lượng tích lũy}}{\text{Năng lượng hấp thụ}} = \frac{112}{381} = 0{,}293 \approx 30\%.$$

Ví dụ 13.

Khi được mùa có thể thu hoạch 5 tấn chất hữu cơ khô trên 1 ha trong 1 năm. Hãy tính hiệu suất Φ chuyển quang năng thành hóa năng, cho biết thiêu nhiệt của chất hữu cơ là $\Delta H = 4.10^3$ kcal/kg ; Mặt Trời chiếu trung bình 8h/ngày với cường độ ánh sáng $I = 10$ kcal/min.m^2.

Giải. Năng lượng Mặt Trời = Its.

Với t = 60 min/h. 8h/ngày.365 ngày/năm = $1,75.10^5$ min/năm.

S = 10^4 m^2/ha.

Its = 10kcal/min.m^2.$1,75.10^5$min/năm.10^4m^2/ha = $1,75.10^{10}$kcal/ha.năm.

Hóa năng tích lũy = $\Delta H.m = 4.10^3$kcal/kg.5000 kg/ha.năm = 2.10^7 kcal/ha.năm.

$$\Phi = \frac{\Delta Hm}{Its} = \frac{2.10^7}{1,75.10^{10}} = 1,14.10^{-3} \approx 0,11\%$$

So sánh kết quả của 2 ví dụ trên, ta thấy hiệu suất sử dụng ánh sáng Mặt Trời trên đồng ruộng chỉ bằng 1/300 so với trong phòng thí nghiệm.

16.8. Nhiếp ảnh

Phim ảnh là một màng axetylxenlulo được phủ bằng 1 lớp mỏng gelatin trong đó có muối bạc bromua (halogenua) ở dạng hạt huyền phù mịn. Lớp gelatin và bạc bromua có tên gọi là nhũ tương ảnh. Khi phim bị chiếu sáng xảy ra phản ứng quang hóa (1) :

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + e$$
$$Ag^+ + e \rightarrow Ag$$
$$AgBr + h\nu \rightarrow Ag + 1/2\ Br_2 \qquad (1)$$

Thực ra khi nháy ảnh chỉ một lượng nhỏ ánh sáng lọt qua máy ảnh, đủ để kích thích tạo ra hạt bạc cực mịn ban đầu. Trong quá trình tráng phim xẩy ra trong bóng tối hoặc ánh sáng đỏ, phim được nhúng vào dung dịch chất khử hữu cơ, ví dụ hiđroquinon, là chất hiện hình. Lúc này phản ứng khử $Ag^+ \rightarrow Ag$ xẩy ra dễ dàng tại những chỗ đã có các hạt Ag cực mịn làm mầm hình thành trong phản ứng (1). Như vậy chỗ nào trên phim nhận ánh sáng khi chụp ảnh thì trong quá trình tráng phim sẽ có nhiều hạt Ag được hình thành (màu đen). Trong quá trình hãm tiếp theo, phần AgBr không bị khử thành kim loại sẽ được hòa tan trong dung dịch hãm là natri hiposunfit (natri thiosunfat), tạo thành phức bạc thiosunfat hòa tan :

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Br^-$$

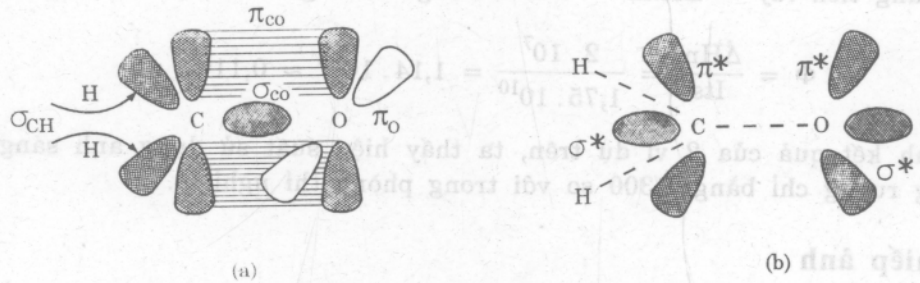
Kết quả nhận được phim âm bản là hình ảnh ngược của vật thể về độ đậm nhạt của tông màu.

Cũng giống như phim, giấy ảnh được phủ một lớp nhũ tương ảnh. Để nhận được ảnh thực, người ta cho ánh sáng đi qua phim trước khi tác dụng lên giấy ảnh, sau khi rửa và định hình như trên ta nhận được hình ảnh thực của vật thể (ảnh dương bản).

§17. SỰ KÍCH THÍCH ELECTRON VÀ CÁC QUÁ TRÌNH GIẢI HOẠT

Đối với các phân tử hữu cơ, các electron ở trạng thái cơ bản thường nằm ở các obitan liên kết σ và π hoặc obitan không liên kết n khu trú tại các nguyên tử oxi và nitơ. Khi phân tử hấp thụ ánh sáng, electron có thể chuyển lên các obitan phản liên kết π^* hoặc σ^* có năng lượng cao hơn.

Để minh họa, trên hình 17.1 vẽ sơ đồ các obitan của phân tử fomanđehit (HCHO).



Hình 17.1.
Dạng các obitan liên kết (a) và phản liên kết (b) của phân tử fomandehit

Ở trạng thái cơ bản cấu hình electron của phân tử HCHO như sau :

$$(\sigma_{CH})^2 (\sigma'_{CH})^2 (\sigma_{CO})^2 (\pi_{CO})^2 (n_o)^2 (\pi^*_{CO})^0 (\sigma^*_{CO})^0$$

Ở đây tại mỗi obitan liên kết σ và π đều có mặt 2 electron, obitan p không liên kết của dị tố oxi (n_o) cũng chứa 2 electron, còn các obitan phản liên kết π^* và σ^* đều trống.

Theo nguyên lí Pauli các electron ở đây đều ghép đôi nên tổng số spin bằng 0, người ta nói phân tử nằm ở trạng thái singlet cơ bản S_o. Trong thực tế các obitan σ_{CH} rất bền không bị kích thích, do đó không cần xét đến, và trạng thái cơ bản của phân tử HCHO có thể kí hiệu như sau :

$$S_o : (\pi_{CO})^2 (n_o)^2 (\pi^*_{CO})^0 (\sigma^*_{CO})^0$$

Khi hấp thụ photon, electron chuyển lên các obitan phản liên kết. Bước nhảy gần nhất là sự chuyển electron từ obitan n lên π^* , trạng thái kích thích được kí hiệu là n, π^* ứng với cấu hình electron $(\pi_{CO})^2 (n_o)^1 (\pi^*_{CO})^1 (\sigma^*_{CO})^0$. Nếu hai electron không ghép đôi ở đây có spin ngược chiều thì tổng số spin bằng 0, người ta nói phân tử nằm ở trạng thái kích thích singlet S_1 và kí hiệu trạng thái đó là $^1(n , \pi^*)$. Nếu trái lại, 2 electron không ghép đôi có spin cùng chiều thì tổng số spin bằng 1, người ta nói phân tử nằm ở trạng thái triplet T_1 và kí hiệu trạng thái đó là $^3(n, \pi^*)$. Bước nhảy cao hơn là sự chuyển electron từ obitan π lên π^*, các trạng thái kích thích tương ứng được kí hiệu là $^1(\pi, \pi^*)$ hoặc S_2, $^3(\pi, \pi^*)$ hoặc T_2 tùy thuộc vào sự định hướng của hai electron cùng chiều hay ngược chiều.

Các trạng thái kích thích và cấu hình tương ứng của phân tử fomađehit được kí hiệu như sau (mũi tên chỉ chiều spin) :

Kí hiệu trạng thái	Cấu hình electron
S_2 $^1(\pi, \pi^*)$	$(\pi_{CO} \uparrow)^1(n_o \uparrow\downarrow)^2(\pi^*_{CO} \downarrow)^1$
T_2 $^3(\pi, \pi^*)$	$(\pi_{CO} \uparrow)^1(n_o \uparrow\downarrow)^2(\pi^*_{CO} \uparrow)^1$
S_1 $^1(n, \pi^*)$	$(\pi_{CO} \uparrow\downarrow)^2(n_o \uparrow)^1(\pi^*_{CO} \downarrow)^1$
T_1 $^3(n, \pi^*)$	$(\pi_{CO} \uparrow\downarrow)^2(n_o \uparrow)^1(\pi^*_{CO} \uparrow)^1$

Các trạng thái trên đây được sắp xếp theo thứ tự năng lượng tăng dần từ dưới lên trên. Như vậy trong cùng một cấu hình thì trạng thái triplet có năng lượng thấp hơn trạng thái singlet, ví dụ $T_1 < S_1$, $T_2 < S_2$ ...

Điều này có thể giải thích như sau :

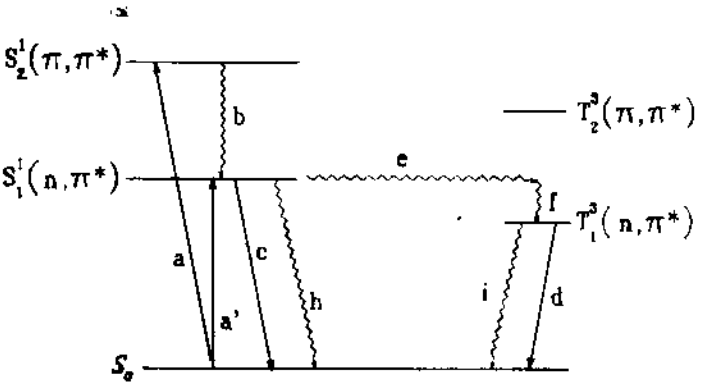
Nếu 2 electron có spin cùng chiều (trạng thái triplet) thì theo nguyên lí Pauli chúng không thể ở gần nhau vì không thể có cùng một tọa độ không gian, do đó sức đẩy giữa chúng sẽ bé và trạng thái thu được có năng lượng thấp. Trái lại nếu 2 spin ngược chiều (trạng thái singlet) thì nguyên lí Pauli không ngăn cấm việc 2 electron có xác suất nhất định ở cạnh nhau, do đó sức đẩy tĩnh điện tăng lên làm cho trạng thái thu được có năng lượng cao hơn.

Chính vì vậy trạng thái triplet có thời gian sống dài ($10^{-4} \div 10^{-3}$ s), ở trong pha rắn có thể đến 10 giây, có đủ thời gian để tham gia phản ứng, còn trạng thái singlet có thời gian sống rất ngắn ($10^{-10} \div 10^{-8}$ s) nên ít có ý nghĩa đối với phản ứng.

Sự tính toán cơ lượng tử xác nhận rằng khoảng cách trung bình giữa 2 electron ở trạng thái singlet là ngắn hơn so với ở trạng thái triplet.

Sơ đồ các mức năng lượng của phân tử fomanđehit được trình bày trên hình 17.2.

Trên sơ đồ này S_o là trạng thái singlet cơ bản. Khi bị kích thích, phân tử chuyển lên trạng thái singlet cao hơn, S_1, S_2, ... S_n. Sự hấp thụ photon được kí hiệu bằng các mũi tên a và a'. Nói chung có nhiều trạng thái kích thích singlet và triplet, nhưng quan trọng nhất đối với phản ứng quang hóa thường là các trạng thái kích thích thấp nhất, S_1 và T_1. Theo qui tắc chọn lọc. Sự chuyển hóa singlet – triplet (thay đổi spin) bị cấm, cho nên xác suất chuyển thẳng từ trạng thái S_o lên T_1 là không đáng kể.



Hình 17.2.
Sơ đồ các mức năng lượng của phân tử không no chứa dị tố (Ví dụ HCHO).
a, a' hấp thụ photon ; b, h chuyển dời nội phi bức xạ ;
c phát huỳnh quang ; e, i chuyển dời chéo phi bức xạ ;
f chuyển dời nội hệ phi bức xạ ; d phát lân quang.

Ở trạng thái kích thích, phân tử hoặc tham gia phản ứng quang hóa, hoặc bị giải hoạt. Sự cạnh tranh giữa phản ứng quang hóa sơ cấp và các quá trình giải hoạt là đặc điểm quan trọng của phản ứng quang hóa.

Giải hoạt là sự quay về trạng thái cơ bản bằng cách giải phóng năng lượng đã hấp thụ. Năng lượng có thể giải phóng bằng cách phát tia bức xạ (ví dụ phát huỳnh quang), hoặc bằng cách phát nhiệt qua sự va chạm phân tử (phi bức xạ)

$$A^* \longrightarrow A + h\nu \text{ (bức xạ)}$$

$$A^* \rightsquigarrow A + \text{nhiệt (phi bức xạ)}$$

(mũi tên thẳng kí hiệu phát bức xạ, mũi tên lượn sóng kí hiệu phát nhiệt).

Từ sơ đồ 17.2 ta thấy sau khi bị kích thích lên trạng thái S_n phân tử trở về trạng thái S_1 bằng cách chuyển dời nội phi bức xạ, tức chuyển dời giữa hai trạng thái có cùng độ bội (mũi tên b).

Từ trạng thái S_1 phân tử có thể bị giải hoạt bằng 3 cách : phát huỳnh quang (mũi tên c), chuyển dời nội phi bức xạ (mũi tên h) hoặc chuyển sang trạng thái triplet T_1 gọi là chuyển dời chéo, tức kèm theo sự thay đổi độ bội. Ở đây sự chuyển chéo S_1 xuống T_1 gồm hai bước : bước thứ nhất là bước chuyển dẳng năng lượng (mũi tên e), tiếp theo là sự phát nhiệt từ trạng thái T_1 "nóng", tức có năng lượng dao động cao, đến trạng thái T_1 có năng lượng dao động thấp nhất (mũi tên f) : quá trình sau (f) được gọi là chuyển dời nội hệ.

Ở trạng thái triplet T_1, phân tử có thể tham gia phản ứng quang hóa sơ cấp hoặc bị giải hoạt. Sự giải hoạt có thể thực hiện bằng cách phát lân quang (mũi tên d) hoặc chuyển dời chéo phi bức xạ về trạng thái cơ bản S_0 (mũi tên i) ; quá trình này cũng bao gồm 2 bước nhưng không tách riêng trên hình vẽ.

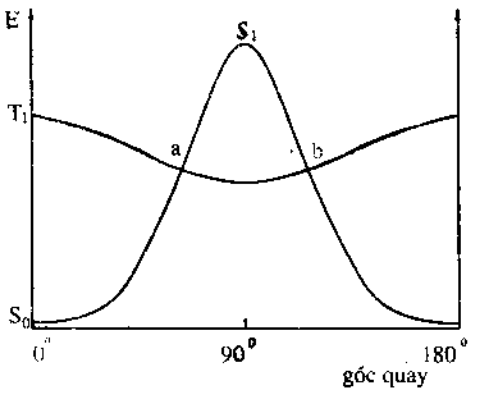
Như đã nói, trạng thái triplet T_1 có thời gian sống dài nên có ý nghĩa quan trọng đối với phản ứng quang hóa.

Trong việc nghiên cứu cần xác định trạng thái của phân tử khi tham gia phản ứng : trạng thái S_1 hay T_1, hay trạng thái cơ bản "nóng", nghĩa là phân tử chỉ bị kích thích về dao động (phản ứng nhiệt).

Cần nhấn mạnh rằng phân tử ở trạng thái kích thích electron không chỉ là phân tử có năng lượng cao, mà thực chất là một phân tử mới, có sự phân bố electron, cấu trúc và tính chất khác hẳn so với phân tử ở trạng thái cơ bản. Chính vì vậy những quy luật về khả năng phản ứng của phân tử kích thích cần được nghiên cứu riêng biệt.

Ví dụ phân tử fomandehit ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích singlet $^1(n, \pi^*)$ có cấu trúc phẳng, còn ở trạng thái kích thích (π, π^*) phân tử đó có cấu trúc hình chóp mà đỉnh là nguyên tử cacbon đã lai hóa sp^3.

Một ví dụ khác, thế năng của phân tử kiểu etilen phụ thuộc vào góc quay xung



Hình 17.3
Sự phụ thuộc năng lượng phân tử etilen vào góc quay xung quanh trục C – C.

quanh trục C–C, tuy nhiên sự phụ thuộc đó là khác nhau đối với các trạng thái electron khác nhau như được biểu diễn 17.3.

Từ hình vẽ ta thấy phản ứng đồng phân hóa cis – trans có thể đi theo hai con đường khác nhau : con đường không thay đổi độ bội singlet – singlet đặc trưng bằng năng lượng hoạt hóa cao (S_1), hoặc con đường thay đổi độ bội singlet – triplet đặc trưng bằng năng lượng hoạt hóa thấp (a, b), (đối chiếu với hình 9.4).

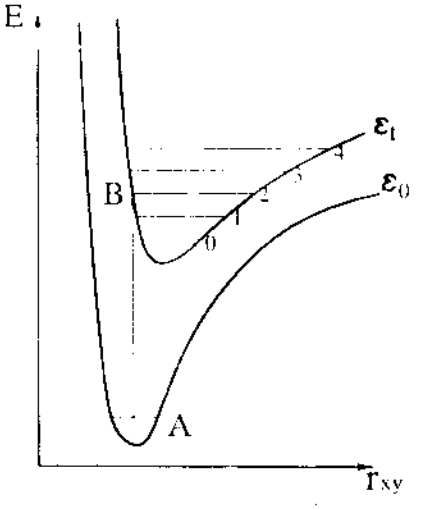
So với trạng thái cơ bản, sự nghiên cứu phân tử ở trạng thái kích thích gặp nhiều khó khăn hơn vì thời gian sống và nồng độ của trạng thái kích thích rất bé. Sự tính toán cơ lượng tử thường cho ít kết quả. Phương pháp thực nghiệm quan trọng dùng để nghiên cứu phản ứng quang hóa là các phương pháp quang phổ. Vì vậy phần tiếp theo sẽ trình bày một số nét về quang phổ electron.

§18. SỰ CHUYỂN DỜI ELECTRON, NGUYÊN LÍ FRANK – CONDON

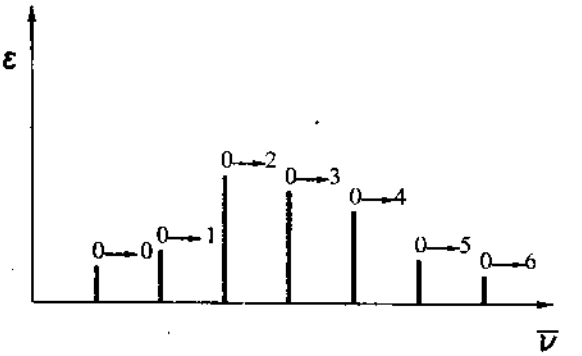
Khi nghiên cứu sự chuyển dời electron giữa hai trạng thái Frank và Condon đưa ra nguyên lí như sau : trong quá trình electron chuyển sang trạng thái mới thì khoảng cách giữa các hạt nhân và tốc độ chuyển động của chúng được xem là không đổi. Nói cách khác, trong thời gian electron di chuyển hạt nhân không kịp thay đổi vị trí và tốc độ. Đó là vì thời gian chuyển dời của electron ($\approx 10^{-15}$ s) là ngắn hơn nhiều so với thời gian của một chu kì dao động của hạt nhân ($\approx 10^{-12}$ s).

Dựa vào nguyên lí Frank – Condon ta có thể giải thích một số đặc điểm của phổ electron.

18.1. Phổ hấp thụ electron



Hình 18.1.
Các đường cong thế năng của phân tử XY ở trạng thái electron cơ bản (ε_0) và kích thích (ε_1) đối với trường hợp khoảng cách cân bằng r_0 ở trạng thái cơ bản bé hơn ở trạng thái kích thích.



Hình 18.2.
Phổ hấp thụ của phân tử XY (đối chiếu hình 18.1)

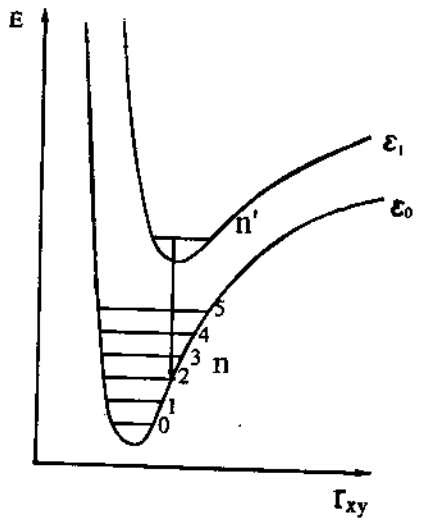
Trên hình 18.1 biểu diễn hai đường cong thế năng của phân tử XY ở trạng thái electron cơ bản (ε_o) và trạng thái kích thích (ε_1). Khoảng cách cân bằng r_{xy} ở trạng thái electron cơ bản bé hơn ở trạng thái kích thích. Ở trạng thái electron cơ bản phân tử nằm ở mức dao động thấp nhất n = 0. Khi hấp thụ photon, electron chuyển lên trạng thái kích thích, theo nguyên lí Frank – Condon khoảng cách r_{xy} = const, vì vậy bước nhảy electron được biểu diễn bằng mũi tên AB thẳng góc với trục hoành. Giả thiết điểm B ứng với mức dao động n' = 2 của trạng thái kích thích. Cường độ vạch hấp thụ tương ứng được kí hiệu 0 → 2 sẽ là vạch đậm nhất của phổ hấp thụ electron (hình 18.2).

Tuy nhiên vạch 0 → 2 không phải là vạch duy nhất nhận được, bởi vì ở trạng thái cơ bản phân tử không cố định ở khoảng cách cân bằng r_o, mà luôn luôn dao động xung quanh khoảng cách này. Chính vì vậy AB là một chùm đường thẳng góc cắt đường ε_1 tại các mức n' = 0 , 1, 2, 3, ... cường độ tương đối của các vạch của phổ hấp thụ được biểu diễn trên hình 18.2.

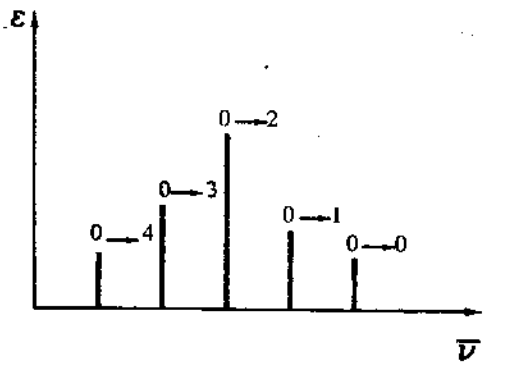
18.2. Phổ phát xạ electron

Sau khi bị kích thích phân tử ở trạng thái nóng, nghĩa là ở các mức dao động cao, nó sẽ nhanh chóng trở về trạng thái dao động thấp nhất n' = 0 bằng cách phát nhiệt. Từ trạng thái n' = 0 phân tử trở về trạng thái electron cơ bản bằng cách phát xạ. Theo nguyên lí Frank – Condon bước chuyển electron được biểu diễn bằng mũi tên thẳng đứng trên hình 18.3. Giả thiết mũi tên này cắt đường thế năng ε_o ở mức n = 2, khi đó vạch 0 → 2 sẽ là vạch đậm nhất của phổ phát xạ. Cũng như trên, vì phân tử ở trạng thái kích thích luôn luôn dao động xung quanh vị trí cân bằng nên thay cho mũi tên này ta sẽ được một chùm đường thẳng góc cắt đường ε_o tại các mức n = 0, 1, 2, 3, ... Cường độ tương đối của các vạch của phổ phát xạ được biểu diễn trên hình 18.4

Nếu so sánh hai hình 18.2 và 18.4 ta sẽ thấy vạch 0 → 0 có bước sóng dài nhất (tần số $\bar{\nu}$ bé nhất) trong phổ hấp thụ và bước sóng ngắn nhất $\bar{\nu}$ lớn nhất) trong phổ phát xạ. Đối với một phân tử, phổ hấp thụ sẽ nằm về phía sóng ngắn, phổ phát xạ

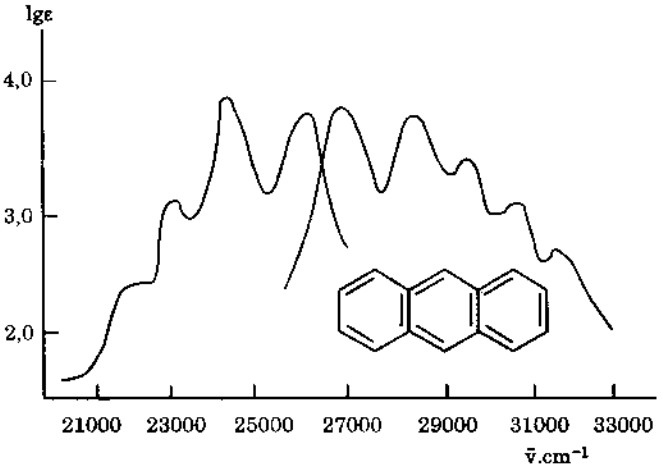


Hình 18.3.
Tương tự hình 18.1. Để giải thích cấu trúc dao động của phổ phát xạ.



Hình 18.4.
Phổ phát xạ của phân tử XY (đối chiếu hình 18.3)

về phía sóng dài, hai phổ phân bố đối xứng với nhau ở hai bên vạch 0 → 0. Để minh họa trên hình 18.5 biểu diễn phổ hấp thụ (đường số 2) và phổ phát xạ huỳnh quang (đường số 1) của antraxen.

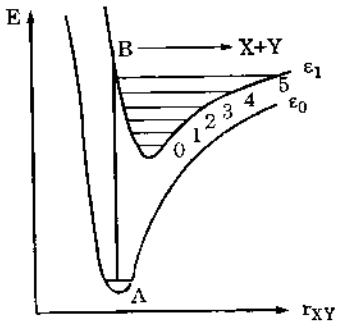


Hình 18.5.
Phổ hấp thụ (đường 2) và phát xạ huỳnh quang (đường 1) của antraxen trong đioxan ở 25°C

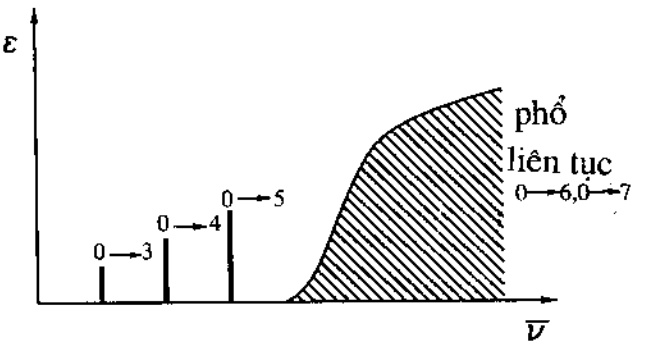
18.3. Sự phân li và tiền phân li phân tử

Nếu khoảng cách cân bằng giữa hai nguyên tử ở trạng thái kích thích lớn hơn đáng kể so với trạng thái cơ bản thì sự hấp thụ photon có thể dẫn đến sự phân li phân tử như được biểu diễn trên hình 18.6.

Phổ hấp thụ trong trường hợp này bao gồm một đám liên tục và một số vạch riêng biệt về phía sóng dài (hình 18.7).



Hình 18.6
Các đường cong thế năng của phân tử XY ở trạng thái cơ bản (ε_o) và kích thích (ε_1) đối với trường hợp khoảng cách cân bằng r_o ở trạng thái kích thích lớn hơn đáng kể so với trạng thái cơ bản.



Hình 18.7.
Phổ hấp thụ trong trường hợp phân tử bị phân li (đối chiếu hình 18.6)

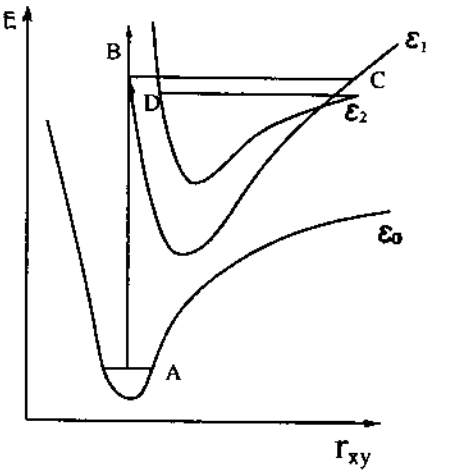
Trong trường hợp có hai đường cong thế năng ứng với hai trạng thái kích thích ε_1 và ε_2 cắt nhau, ví dụ tại điểm F như được biểu diễn trên hình 18.8 thì sự hấp thụ photon có thể dẫn đến sự phân li phân tử được gọi là tiền phân li.

Ta tưởng tượng phân tử giống như một viên bi được đưa lên trạng thái kích thích BC của đường cong ε_1. Nếu không có đường cong ε_2 thì viên bi sẽ lăn tự do từ B đến C và ngược lại qua điểm cực tiểu của thế năng. Tuy nhiên, vì đường ε_2 cắt đường ε_1 tại F, cho nên khi lăn qua viên bi có xác suất nhất định chuyển sang đường ε_2. Vì phân tử bị kích thích có năng lượng lớn hơn năng lượng phân li của trạng thái ε_2 (mức D) cho nên phân tử sẽ bị phân li. Hiện tượng phân li trong trường hợp này được gọi là tiền phân li. Khái niệm phân li và tiền phân li đều chỉ một hiện tượng giống nhau, đó là sự phân li phân tử, hiện tượng đó chỉ khác nhau về cơ chế trong hai trường hợp.

Ta biết rằng sự chuyển electron từ trạng thái ε_1 sang trạng thái ε_2 bị hạn chế bởi quy tắc chọn lọc hay quy tắc ngăn cấm. Các quy tắc này có thể bị mất hiệu lực khi hệ được đặt trong từ trường (hiện tượng dập tắt huỳnh quang bằng từ) hoặc khi có mặt các nguyên tử lạ.

Một ví dụ. Phân tử I_2 khi có mặt các nguyên tử oxi hoặc agon dễ dàng bị phân li khi chiếu sáng bởi bước sóng thuộc vùng phổ hấp thụ vạch (λ = 5100 Å). Hiện tượng đó được gọi là *tiền phân li cảm ứng*. Hiện tượng này xảy ra đối với các phân tử I_2, Br_2, TI_2, S_2. N_2, NO. Hiện tượng có thể biểu diễn bởi sơ đồ :

$$AB^* + X \xrightarrow{h\nu} A + B + X \quad (X = O, Ar)$$



Hình 18.8.
Sự hấp thụ photon dẫn đến sự phân li phân tử trong trường hợp hai đường cong thế năng ε_1 và ε_2 cắt nhau (tiền phân li)

Hiện tượng tiền phân li, đặc biệt là tiền phân li cảm ứng, có ý nghĩa quan trọng đối với quang hóa học, vì chỉ cần tiêu tốn năng lượng bé hơn so với vùng hấp thụ liên tục đã có thể phân li được phân tử thành các nguyên tử.

§19. NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH QUANG HÓA

Khi nghiên cứu động học các quá trình quang hóa cần biết thời gian sống của trạng thái kích thích, hiệu suất lượng tử và hằng số vận tốc của các quá trình. Dưới đây nêu phương pháp xác định một số đại lượng đó :

19.1. Xác định thời gian sống của trạng thái kích thích

Giả thiết trạng thái kích thích singlet bị giải hoạt bằng con đường phát huỳnh quang, nghĩa là :

$$S_i \xrightarrow{k} S_o + h\nu$$

có thể xem như phản ứng bậc một nên có thể viết :

$$\frac{-d[S_1]}{dt} = k[S_1],\ [S_1] = [S_1^o]\ e^{-kt} \text{ và } \ln\frac{[S_1^o]}{[S_1]} = kt \qquad (19.1)$$

trong đó $[S_1^o]$ là nồng độ phân tử bị kích thích ở thời điểm t = 0.

Theo định nghĩa, thời gian sống τ^o của trạng thái kích thích là thời gian cần thiết để số phân tử kích thích ban đầu giảm e lần, vì vậy thay $[S_o^1]/[S_1] = e$ vào (19.1) ta được :

$$\tau^o = \frac{1}{k} \qquad (19.2)$$

τ^o được gọi là thời gian sống thực, nghĩa là thời gian sống của trạng thái kích thích khi nó bị giải hoạt theo phương thức duy nhất là phát bức xạ. Trong thực tế, bên cạnh sự phát tia bức xạ, phân tử còn có thể bị giải hoạt bằng nhiều con đường phi bức xạ khác như chuyển dời nội, chuyển dời chéo, phản ứng hóa học, cho nên thời gian sống xác định được bằng thực nghiệm sẽ bé hơn τ^o và có giá trị.

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i} \qquad (19.3)$$

trong đó k_i là hằng số tốc độ của quá trình giải hoạt i (bức xạ hoặc phi bức xạ).

Như vậy, thời gian sống của trạng thái kích thích được đặc trưng bằng nghịch đảo của tổng các hằng số tốc độ giải hoạt trạng thái đó.

Mặt khác, thời gian sống cũng có thể xác định trên cơ sở phổ hấp thụ theo công thức gần đúng sau đây :

$$\tau^o = \frac{3{,}5 \cdot 10^8}{\bar{\nu}_m^2 \varepsilon_m \Delta\bar{\nu}_{1/2}} \text{ giây} \qquad (19.4)$$

trong đó $\bar{\nu}_m$ – tần số trung bình của vạch hấp thụ (cm^{-1}) ;

ε_m – hệ số hấp thụ cực đại.

$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ – một nửa bề rộng của vạch hấp thụ.

Ví dụ 1.

Trên hình 19.1 trình bày phổ hấp thụ của benzophenon biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ ε và tần số $\bar{\nu}$. Đối với vạch 0 – 0 ghi trên hình vẽ thì một nửa bề rộng của vạch này là $\approx$ 1000 cm^{-1} , hệ số hấp thụ cực đại ε_m = 65 và tần số cực đại $\bar{\nu}_m \approx 27000 cm^{-1}$.

Theo biểu thức (19.4) ta tính được

$$\tau^o = \frac{3{,}5 \cdot 10^8}{27000^2 \cdot 65 \cdot 1000} = 7 \cdot 10^{-6} s,$$

đó là thời gian sống của trạng thái S_1 (n, π^*) của benzophenon.

Từ biểu thức (19.4) ta thấy rằng thời gian sống τ^o tỉ lệ nghịch với hệ số hấp thụ ε, có nghĩa là phân tử càng dễ hấp thụ (ε lớn) thì cũng càng dễ phát xạ (τ^o bé).

Sự kích thích trực tiếp trạng thái triplet bằng cách hấp thụ photon, $S_o + h\nu \rightarrow T_1$, thực hiện rất khó khăn ($\varepsilon \ll 1$), vì vậy theo biểu thức (19.4) thời gian sống τ^o của trạng thái triplet phải lớn.

19.2. Xác định hằng số tốc độ của các quá trình giải hoạt

Giả thiết trạng thái cơ bản S_o được kích thích lên trạng thái singlet S_1 (xem hình 19.3). Từ S_1 nếu không có các quá trình truyền kích thích lưỡng phân tử thì phân tử có thể phát huỳnh quang (hằng số tốc độ k_H), chuyển dời nội (k_S) về S_o hoặc chuyển dời chéo (k_{ST}) về trạng thái triplet T_1. Sau đó từ T_1 phân tử có thể trở về trạng thái S_o hoặc bằng cách phát lân quang (k_L), hoặc chuyển dời chéo (k_T).

Tốc độ các quá trình đó như sau :

Quá trình	Tốc độ
$h\nu + S_o \rightarrow S_1$ (hấp thụ)	I
$S_1 \rightarrow S_o + h\nu$ (phát huỳnh quang) .	$k_H[S_1]$
$S_I \rightarrow S_o$ + (nhiệt chuyển dời nội)	$k_s[S_1]$
$S_I \rightarrow T_1$ + (nhiệt chuyển dời chéo)	$k_{ST}[S_1]$
$T_1 \rightarrow S_o + h\nu$ (phát lân quang)	$k_L[T_1]$
$T_1 \rightarrow S_o$ + (nhiệt chuyển dời chéo)	$k_T[T_1]$

Ở đây I là tốc độ (cường độ) hấp thụ photon đo bằng đơn vị einstein/*l*. s. còn $[S_1]$ và $[T_1]$ là nồng độ (mol/l) các trạng thái tương ứng.

Áp dụng nguyên lí riêng độ ổn định cho các trạng thái S_1 và T_1 ta có :

$$I = (k_H + k_S + k_{ST})[S_1] \tag{19.5}$$

và

$$k_{ST}S_1 = (k_L + k_T)[T_1] \tag{19.6}$$

Từ đó suy ra :

$$[S_1] \approx \frac{I}{k_H + k_S + k_{ST}} \tag{19.7}$$

và

$$[T_1] = \frac{k_{ST}\, I}{(k_L + k_T)(k_H + k_S + k_{ST})} \tag{19.8}$$

Theo định nghĩa, hiệu suất lượng tử huỳnh quang (φ_H) hoặc lân quang (φ_L) là tỉ số giữa tốc độ các quá trình tương ứng và tốc độ hấp thụ, nghĩa là :

$$\varphi_H = \frac{\text{Tốc độ phát huỳnh quang}}{\text{Tốc độ hấp thụ}} = \frac{k_H[T_1]}{I} \tag{19.9}$$

và

$$\varphi_L = \frac{\text{Tốc độ phát lân quang}}{\text{Tốc độ hấp thụ}} \approx \frac{k_L[T_1]}{I} \tag{19.10}$$

Từ các biểu thức (19.7) - (19.10) ta rút ra :

$$\frac{\varphi_L}{\varphi_H} = \frac{k_L}{k_H}\left(\frac{k_{ST}}{k_T + k_L}\right) \tag{19.11}$$

Trong biểu thức (19.11), tỉ số $\frac{\varphi_L}{\varphi_H}$ được xác định bằng cách so sánh cường độ của phổ lân quang và huỳnh quang, k_L và k_H được xác định dựa vào biểu thức (19.2) và (19.4) trên cơ sở tính toán phổ hấp thụ, còn lại phải xác định k_T và k_{ST} .

Có thể giả thiết rằng tất cả các phân tử bị kích thích, nếu không phát lân quang hoặc huỳnh quang thì con đường giải hoạt phi bức xạ chủ yếu là qua trạng thái T_1, trong trường hợp đó có thể viết :

$$\frac{k_T}{k_L} \approx \frac{1 - (\varphi_H + \varphi_L)}{\varphi_L} \text{ hoặc } k_T \approx k_L\left[\frac{1 - (\varphi_H + \varphi_L)}{\varphi_L}\right] \tag{19.12}$$

Nếu biết k_T, dựa vào biểu thức (19.11) ta tính được k_{ST}. Nếu $k_T \ll k_L$, ta có thể bỏ qua k_T trong biểu thức (19.11) và có

$$k_{ST} = \frac{\varphi_L}{\varphi_H} k_H = \frac{\varphi_L}{\varphi_H \tau_H^0} \qquad (19.13)$$

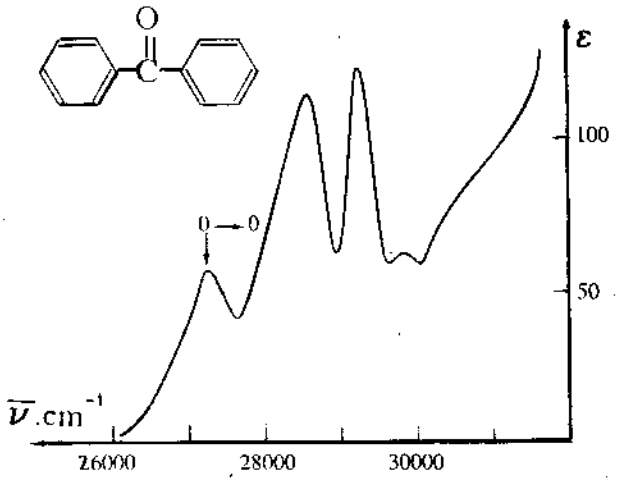
trong đó τ_H^0 thời gian sống ở trạng thái singlet S_1.

19.3. Xây dựng biểu đồ các mức năng lượng

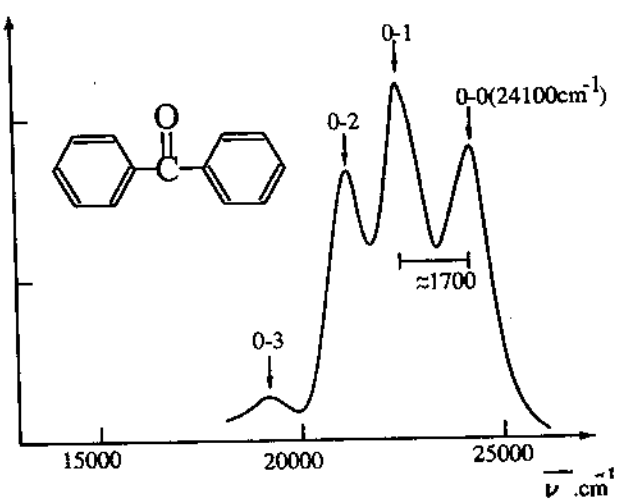
Trên cơ sở các dữ kiện quang phổ có thể xây dựng được biểu đồ các mức năng lượng, trên đó ghi thời gian sống, mật độ các trạng thái S_1 và T_1 và hằng số tốc độ các quá trình giải hoạt. Những số liệu đó giúp cho việc dự đoán các hướng đi của phản ứng quang hóa.

Ví dụ 2.

Phổ hấp thụ và phát xạ của benzophenon được trình bày trên các hình (19.1) và (19.2) trên đó các cực đại thể hiện cấu trúc tinh vi ứng với các thành phần dao động khác nhau.



Hình 19.1.
Phổ hấp thụ của benzophenon ở 77 K. ε – hệ số hấp thụ



Hình 19.2.
Phổ phát xạ của benzophenon ở 77 K.

Benzophenon phát huỳnh quang rất yếu, hiệu suất lượng tử $\varphi_H < 10^{-4}$; thời gian sống của trạng thái S_1 (thời gian sống huỳnh quang) đã tính ở ví dụ 1 là $\tau_H^0 = 7 . 10^{-6}$ s ; vạch hấp thụ 0 – 0 có tần số $\bar{\nu} = 27000 cm^{-1}$ ứng với mức năng lượng S_1 = 77,2 kcal/mol, ($1 cm^{-1} = 2,859.10^{-3}$ kcal/mol).

Vì $[S_1] = 0$ nên toàn bộ phân tử bị kích thích đều tập trung ở trạng thái T_1, làm cho phổ phát xạ lân quang rất đậm, hiệu suất lượng tử $\varphi_L = 0,90$, thời gian sống lân quang $\tau_L^0 = 0,006$s ; vạch 0 – 0 của phổ phát xạ có tần số $\bar{\nu} = 24100 cm^{-1}$ ứng với mức năng lượng T_1 = 69,0 kcal/mol.

Dựa vào các biểu thức (19.11) – (19.13) ta có thể tính được các giá trị k_L, k_H , k_T và k_{ST} như sau :

$$k_L = \frac{1}{\tau_L^0} = \frac{1}{0,006} = 1,6 . 10^2 s^{-1}$$

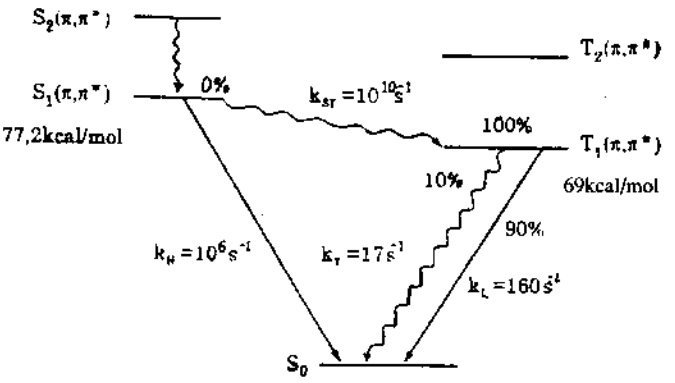
$$k_H = \frac{1}{\tau_H^o} = \frac{1}{7.10^{-6}} = 1,4.10^5 s^{-1}$$

$$k_T = k_L \left[\frac{1-(\varphi_H + \varphi_L)}{\varphi_L}\right] = 1,6.10^2 . \frac{1-0,9}{0,9} = 17 s^{-1}$$

$$k_{ST} = \frac{\varphi_L}{\varphi_H} . \frac{k_H}{k_L} (k_T + k_L) \geq \frac{0,9}{10^{-4}} . \frac{1,4.10^5}{1,6.10^2} (160 + 17) \approx 10^{10} s^{-1}$$

Các kết quả tính toán nhận được cho phép xây dựng biểu đồ các mức năng lượng của phân tử benzophenon như sau (hình 19.3).

Phân tử benzophenon chứa dị tố oxi nên trạng thái kích thích của nó có thể là (n, π^*) hoặc (π, π^*). Để phân biệt hai trạng thái này đối với các hợp chất có nhóm cacbonyl, người ta thường dựa vào một số tiêu chuẩn rút ra từ thực nghiệm sau đây (bảng 19.1).



Hình 19.3.
Biểu đồ các mức năng lượng của benzophenon

So sánh các đặc trưng chuyển dời của benzophenon với các tiêu chuẩn được nêu ra ở bảng (19.1) ta có thể kết luận cả hai trạng thái kích thích S_1 và T_1 của benzophenon đều là (n, π^*). Ngoài ra khoảng cách giữa hai cực đại của phổ electron dao động phát xạ của benzophenon (hình 19.2) có giá trị $\approx$ 1700 cm^{-1}, đây là tần số đặc trưng của dao động liên kết C=O, điều đó chứng tỏ trạng thái kích thích triplet của benzophenon khu trú tại nhóm cacbonyl.

Bảng 19.1. ***So sánh các đặc trưng chuyển dời n - π^* và π - π^****

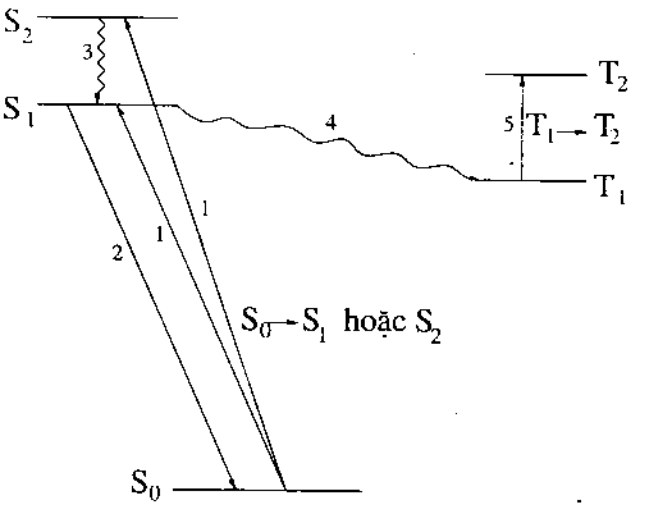
Đặc trưng	n - π^*	π - π^*
Hệ số hấp thụ cực đại ε	< 100	>1000
τ_H	> 10^{-6}s	10^{-9} - 10^{-7} s
φ_H	< 0,01	0,5 - 0,05
τ_L	$\approx$ 10^{-3}s	0,1 - 10s
φ_L	0,5 - 0,05	0,5 - 0,05
Cấu trúc vạch của phổ electron dao động	Rõ rệt trong dung môi không phân cực, mờ trong dung môi phân cực. Vạch dao động đặc trưng, ví dụ của C=O	Khá rõ trong các dung môi khác nhau. Vạch dao động đặc trưng của C=C
Ảnh hưởng dung môi (tăng độ phân cực) hoặc đưa nhóm thế cho electron vào phân tử	Chuyển về phía sóng ngắn	Chuyển về phía sóng dài

19.4. Phương pháp xung ánh sáng

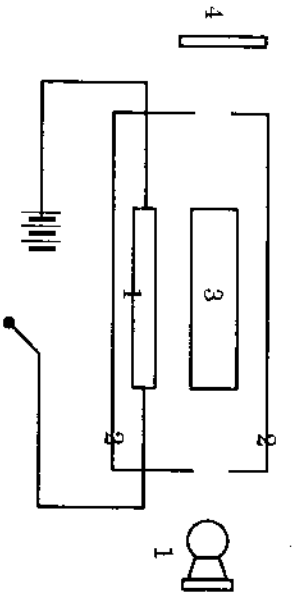
Trong phản ứng quang hóa trạng thái triplet của phân tử đóng vai trò quan trọng, tuy nhiên ở trong dung dịch trạng thái này bị tắt nhanh chóng do sự truyền kích thích bằng va chạm phân tử, vì vậy việc nghiên cứu phổ phát xạ lân quang rất khó khăn.

Gần đây người ta đã tìm ra được một phương pháp tạo ra trạng thái triplet với nồng độ cho phép để nghiên cứu khả năng phản ứng của trạng thái này một cách thuận lợi, đó là phương pháp xung ánh sáng.

Trên hình 19.4 và 19.5 trình bày sơ đồ nguyên tắc của phương pháp xung ánh sáng.



Hình 19.4.
Các bước chuyển electron khi phân tử hấp thụ xung ánh sáng.
1. Hấp thụ xung ánh sáng ;
2. Phát huỳnh quang (10^{-8}s) ;
3. Chuyển dời nội (10^{-12}s) ; 4. Chuyển dời chéo ;
5. Hấp thụ xung thứ hai ($\sim 10^{-5}$s sau xung thứ nhất).



Hình 19.5.
Sơ đồ thiết bị tạo xung ánh sáng.
1. Đèn xung ; 2. Gương phản chiếu ; 3. Mẫu ;
4. Kính ảnh hay bộ phận khuếch đại quang

Xung ánh sáng phát ra do kết quả phóng điện các tụ điện có điện dung lớn qua đèn xung 1. Phân tử hấp thụ xung ánh sáng, chuyển từ trạng thái S_0 lên trạng thái S_1 hoặc S_2. Ở trạng thái S_2 khoảng 10^{-12} s phân tử nhanh chóng thực hiện sự chuyển dời nội về trạng thái S_1 , từ đó chuyển về trạng thái T_1 bằng sự chuyển dời chéo $S_1 \longrightarrow T_1$. Để nhận được phổ hấp thụ của phân tử từ trạng thái T_1 chuyển lên trạng thái triplet T_2 cao hơn thì sau xung thứ nhất chừng 1 – 50 phần triệu giây người ta phóng tiếp một xung thứ hai yếu hơn gọi là xung quang phổ. Ngay sau khi ghi được phổ hấp thụ có thể tiến hành nghiên cứu động học của quá trình giải hoạt trạng thái triplet và ảnh hưởng của môi trường.

Phương pháp xung ánh sáng có thể áp dụng đối với cả ba trạng thái của vật chất. Khi sử dụng phương pháp này cần lưu ý các điểm sau đây :

1) Xung ánh sáng phải đủ mạnh để tạo được trạng thái triplet có nồng độ đủ để nghiên cứu.

2) Thời gian sống của trạng thái T_1 phải lớn hơn thời gian chiếu xung ánh sáng.

3) Phổ hấp thụ triplet – triplet phải nằm trong vùng sóng thích hợp nhưng khác với vùng hấp thụ singlet – singlet.

4) Có cách phòng ngừa để cho xung quang phổ không bị hấp thụ bởi các sản phẩm phân li quang hóa.

Bài tập

1. Hiệu suất lượng tử huỳnh quang của hơi benzen ($\varphi_H \backsim 0,3$) không phụ thuộc áp suất hơi trong giới hạn từ $5.\ 10^{-3} \div 10^{-1}$ mmHg. Có thể kết luận gì về sự kích thích bằng va chạm đối với sự chuyển dời $S_1 \rightsquigarrow T_1$ của benzen trong các điều kiện đó ?

TL : Sự chuyển dời $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ở đây xảy ra không cần phải kích thích bằng va chạm. Nói cách khác sự chuyển dời $S_1 \rightsquigarrow T_1$ thực hiện trong thời gian ngắn hơn thời gian giữa hai va chạm.

2. Trên cơ sở nguyên lí Frank – Condon giải thích các hiện tượng sau :

a) Vạch 0 – 0 trong phổ phát xạ là đậm nhất.

b) Phân tử có phổ hấp thụ là một dải rộng không có cấu trúc vạch, nhưng phổ phát xạ gồm những vạch rõ rệt.

c) Khi tăng độ phân cực của dung môi, các giải hấp thụ và phát xạ ứng với bước nhảy $n - \pi^*$ của xeton chuyển dịch về phía sóng ngắn.

TL : a) Đó là trường hợp khoảng cách cân bằng, giữa hai hạt nhân trong phân tử ở trạng thái cơ bản và kích thích bằng nhau.

b) Khoảng cách cân bằng giữa hai hạt nhân trong phân tử ở trạng thái kích thích lớn hơn ở trạng thái cơ bản. Khi hấp thụ, phân tử chuyển từ mức v = 0 của trạng thái cơ bản S_0 lên đoạn dốc của đường cong S_1. Ở đây các mức dao động rất gần nhau nên các vạch phổ không tách riêng biệt. Trái lại khi phát xạ, phân tử chuyển từ mức v = 0 của trạng thái kích thích S_1 về các mức dao động của trạng thái cơ bản. Khoảng cách giữa các mức dao động ở đây khá xa nhau, do đó phổ nhận được gồm các vạch riêng biệt.

c) Trong dung môi phân cực các electron n của xeton bị sonvat hóa làm cho năng lượng của trạng thái S_o giảm xuống. Khi bị kích thích, các electron thực hiện bước nhảy $n \rightarrow \pi^*$ trước khi các phân tử dung môi kịp thay đổi sự định hướng. Kết quả là hiệu năng lượng giữa hai trạng thái S_o và n, π^* lớn hơn so với trường hợp dung môi không phân cực, khi sự bền hóa các trạng thái không xảy ra.

3. Dựa trên các số liệu sau đây hãy xác định hiệu suất lượng tử phân hủy uranyl oxalat đối với mỗi bước sóng :

λ, Å	% oxalat phân hủy	Số phân tử phân hủy.10^{-18}	Số photon hấp thụ.10^{-18}
3655	5,92	5,18	10,58
3655	4,98	4,32	8,93
4358	2,42	2,10	3,64
4358	2,08	1,79	3,10

(**ĐS** : 0,490 ; 0,483 ; 0,576 ; 0,577)

4. Thời gian sống lân quang của phân tử benzen ở 77K τ_L = 10s nhưng phổ hấp thụ triplet - triplet (T_1 - T_2) của benzen trong dung dịch lỏng ở 25°C không nhận được. Vì sao ?

5. Cường độ phát huỳnh quang của clorophin trong dung môi hữu cơ khan là không đáng kể, nhưng sự có mặt của nước hoặc dung môi chứa nhóm hiđroxyl làm cho clorophin phát huỳnh quang mạnh. Hãy giải thích hiện tượng này. (Chỉ dẫn : xét ảnh hưởng của dung môi phân cực đến bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$).

6. Vì sao khi nghiên cứu phân tử bằng phương pháp xung ánh sáng thường không quan sát được các bước chuyển $S_1 \rightarrow S_2$, $S_1 \rightarrow S_3$ ...

7. Hãy tính thời gian sống huỳnh quang τ_H của antraxen ở 25°C trên cơ sở phổ electron của antraxen.

(Hình 18.5 và hệ thức (19.4)).

(**ĐS** : $\varepsilon_m = 8 \cdot 10^3$; $v = 2{,}6 \cdot 10^4 cm^{-1}$; $\Delta\nu_{1/2} = 1000\,cm^{-1}$; $\tau_H = 6{,}2 \cdot 10^{-8}s$)

8. Hãy xây dựng biểu đồ các mức năng lượng (tương tự hình 19.3) đối với các phân tử :

Benzen (E_{S_1} = 115, E_{T_1} = 84 kcal/mol)

Naphtalen (E_{S_1} = 90, E_{T_1} = 60 kcal/mol)

Điaxetyl (E_{S_1} = 62, E_{T_1} = 56 kcal/mol)

và các dữ kiện sau đây :

	φ_H	φ_L	$k_H \cdot 10^{-6}, s^{-1}$	k_L, s^{-1}	k_T, s^{-1}	k_{ST}, s^{-1}
Benzen	0,20	0,20	2	0,035	0,1	8.10^6
Naphtalen	0,55	0,05	1	0,044	0,35	1.10^6
Điaxetyl	0,001	0,25	0,1	125	375	2.10^7

9. Trong trường hợp nào bénzen hấp thụ ánh sáng tốt hơn, khi nó được chứa trong bình làm bằng thạch anh hay thủy tinh Pirex ?

TL : Bình thạch anh.

10. Đèn thủy ngân áp suất trung bình cường độ 450 W phát sáng với cường độ 25,6W ở bước sóng 3660 Å. Giả thiết mẫu hấp thụ 100% ánh sáng nhận được, hãy tính thời gian cần thiết để phân li 1 mol vật chất, nếu hiệu suất lượng tử φ = 0,1.

(**ĐS** : Vì φ = 0,1 nên để thu được 1 mol sản phẩm cần 10 mol photon

$25{,}6W = 7{,}6.10^{-5}$ mol/s. Vậy $t = \frac{10}{7{,}6} .10^{-5} = 1{,}3.10^5$ s ≈ 3,6 giờ)

Chương V

PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH

§20. NHỮNG ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH

Khác với trong pha khí khi các tiểu phân phản ứng có thể xem như chuyển động tự do và không tương tác với nhau, trong dung dịch sự tương tác giữa các tiểu phân phản ứng và giữa chúng với dung môi ảnh hưởng đáng kể đến quá trình phản ứng.

Trước hết dung môi ảnh hưởng đến sự chuyển động phân tử. Về mặt cấu trúc, thể lỏng nằm trung gian giữa thể rắn và thể khí. Chất lỏng có cấu trúc không hoàn toàn trật tự như chất rắn và cũng không hoàn toàn hỗn loạn như chất khí, vì vậy lí thuyết phân tử về trạng thái lỏng rất phức tạp làm cho việc khảo sát động học phản ứng trong dung dịch thêm khó khăn.

Trong dung dịch, mỗi tiểu phân phản ứng bị bao quanh bởi trung bình từ 4 đến 12 phân tử dung môi ở khoảng cách gần nhất. Sự có mặt của dung môi, một mặt làm tăng số va chạm chung trong dung dịch, gây thuận lợi cho sự hoạt hóa phân tử, nhưng mặt khác cũng làm giảm tần số va chạm giữa các tiểu phân phản ứng. Điều đặc biệt của sự va chạm trong dung dịch là hai tiểu phân phản ứng A và B sau khi va chạm với nhau, chúng có một thời gian nhất định ở gần nhau và tiếp tục va chạm với nhau tựa như hai tiểu phân A và B được nhốt trong cái "lồng" dung môi. Thời gian tồn tại của cặp A.B trong dung dịch khoảng 10^{-11} giây, gấp chừng 100lần so với thời gian tồn tại của cặp tương tự trong pha khí (10^{-13} giây). Sự tồn tại lâu của cặp tiểu phân va chạm trong dung dịch được gọi là *hiệu ứng "lồng"*. Dựa vào hiệu ứng lồng có thể giải thích một số đặc điểm của phản ứng trong dung dịch.

Có thể chờ đợi hiệu ứng lồng sẽ ảnh hưởng mạnh đến những phản ứng khi 2 tiểu phân phản ứng được hình thành trong "lồng", vì xác suất va chạm giữa chúng sẽ tăng lên nhiều lần.

Lấy ví dụ, phản ứng phân hủy phân tử AB trong dung dịch, tạo thành 2 gốc tự do A và B, dưới tác dụng của nhiệt hoặc ánh sáng. Sơ đồ phản ứng có thể mô tả như sau :

$$[AB] \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} [A.B] \xrightarrow{3} [\quad] + A + B \qquad (20.1)$$

Trong sơ đồ [AB] kí hiệu phân tử trong "lồng", còn [A.B] là 2 gốc tự do hình thành trong "lồng" do kết quả phản ứng 1 ; vì xác suất va chạm giữa A và B lớn nên phản ứng 2 xảy ra rất nhanh, và chỉ thỉnh thoảng 2 gốc tự do mới chui được ra khỏi "lồng" theo phản ứng 3.

Theo nguyên lí nồng độ ổn định ta có :

$$\frac{d[A.B]}{dt} = K_1[AB] - (k_2 + k_3)[A.B] = 0$$

nên

$$[A.B] = \frac{k_1}{k_2 + k_3}[AB]$$

Tốc độ phản ứng trong dung dịch được quyết định bởi giai đoạn 3, do đó

$$W_{dd} = \frac{d[AB]}{dt} = K_3[A.B] = \frac{k_3}{k_2 + k_3} k_1[AB] \qquad (20.2)$$

Nếu tưởng tượng cất "lồng" đi (chuyển qua sang pha khí) thì tốc độ phản ứng sẽ là :

$$W_{khí} = -\frac{dAB}{dt} = K_1.AB \qquad (20.3)$$

So sánh (20.2) và (20.3) ta thấy :

$$R = \frac{W_{dd}}{W_{khí}} = \frac{k_3}{k_2 + k_3} \qquad (20.4)$$

Nếu $k_2 \ll k_3$ thì R = 1, hiệu ứng "lồng" biến mất. Trường hợp này xảy ra khi giả thiết phản ứng 2 bị cản trở, ví dụ do sự vướng không gian.

Thông thường $k_2 \gg k_3$ nên $R = k_3/k_2 \ll 1$;

Như vậy sự khác nhau về tốc độ gây ra bởi hiệu ứng "lồng".

Sự tồn tại của hiệu ứng "lồng" được chứng minh qua ví dụ phản ứng phân huỷ nhiệt axetyl peoxit :

$$CH_3CO-O-O-COCH_3 \rightarrow 2CH_3COO \rightarrow 2\dot{C}H_3 + 2CO_2.$$

Hai gốc metyl có thể tái kết hợp thành phân tử etan, hoặc có thể cướp nguyên tử H của dung môi, tạo thành CH_4. Nếu trong dung dịch có mặt quinon thì gốc tự do có thể kết hợp với quinon để cho những sản phẩm phức tạp.

Thực nghiệm cho thấy sự có mặt của quinon làm giảm hiệu suất CH_4 nhưng không ảnh hưởng đến hiệu suất C_2H_6. Điều đó chứng tỏ phản ứng $[2\dot{C}H_3] \rightarrow [C_2H_6]$ xảy ra trong "lồng", trước khi gốc metyl chui ra ngoài để có phản ứng với quinon.

Một đặc điểm khác quan trọng hơn của phản ứng trong dung dịch là sự có mặt của tương tác giữa các tiểu phân phản ứng và giữa chúng với dung môi.

Cũng như trong pha khí, trong dung dịch các tiểu phân tham gia phản ứng có thể là phân tử không phân cực hoặc phân cực, ion hoặc gốc tự do. Tùy theo bản chất của các tiểu phân phản ứng mà dung môi có ảnh hưởng nhiều hay ít đến tốc độ phản ứng. Từ sự suy luận chung có thể chờ đợi dung môi ảnh hưởng đến các phản ứng dị li ở mức độ mạnh hơn so với các phản ứng đồng li. Căn cứ vào một số ít tài liệu thực nghiệm có được có thể nêu lên vài nét về sự so sánh tốc độ phản ứng xảy ra trong pha khí và trong dung dịch như sau.

Đối với phản ứng đồng li đơn phân tử môi trường tỏ ra ít ảnh hưởng đến hằng số tốc độ phản ứng (xem bảng 20.1 và 20.2).

Bảng 20.1. *Hằng số tốc độ k của một số phản ứng đơn phân tử đồng li trong các môi trường khác nhau*

Phản ứng	Nhiệt độ (°C)	Môi trường	$k(s^{-1})$
α – pinen ⇔ dipenten	198 "	khí ete dầu hỏa	$1,43.10^{-3}$ $2,13.10^{-3}$
Phân hủy azo iso-butironitrin $CN-C(CH_3)_2N = NC(CH_3)_2-CN$	77 "	$C_{12}H_{23}SH$ CCl_4	$1,46.10^{-4}$ $1,21.10^{-4}$
Phân hủy nitrozo axetanilit $C_6H_5-N(NO)-COCH_3$	20	Benzen Toluen CCl_4 Nitrobenzen Clobenzen CH_3COOH	$7,7.10^{-5}$ $5,75.10^{-5}$ $6,75.10^{-5}$ $8,35.10^{-5}$ $6,65.10^{-5}$ $1,67.10^{-5}$

Bảng 20.2. *Hằng số tốc độ k của một số phản ứng phân hủy N_2O_5 trong các môi trường khác nhau*

Môi trường	$k(s^{-1})$	$k_{dung\ dịch}/k_{khí}$
Khí	$4,5.10^{13}$ exp (–24500/RT)	1,00
CH_3NO_2	$3,1.10^{13}$ exp (–24500/RT)	0,81
Br_2	$2,5.10^{13}$ exp (–24000/RT)	1,14
$CHCl_2CCl_3$	$10,4.10^{13}$ exp (–25000/RT)	1,16
CCl_4	$2,8.10^{13}$ exp (–24100/RT)	1,24
CH_2ClCH_2Cl	$4,1.10^{13}$ exp (–24400/RT)	1,26
$CHCl_3$	$6,4.10^{13}$ exp (–24600/RT)	1,45
CH_3CHCl_2	$12,5.10^{13}$ exp (–24900/RT)	1,70
N_2O_4	$16,1.10^{13}$ exp (–25000/RT)	1,82

Đối với phản ứng đồng li lưỡng phân tử, số liệu thực nghiệm càng ít hơn. Ví dụ khi oxi hóa butan (hợp chất không phân cực) trong pha khí và trong dung dịch người ta thấy sự khác nhau về tốc độ phản ứng tương ứng với sự khác nhau về mật độ môi trường. Điều đó chứng tỏ bản chất dung môi không đóng vai trò lớn.

Tuy nhiên, ảnh hưởng của dung môi đến tốc độ phản ứng dị li, trong đó có ion hoặc phân tử lưỡng cực tham gia, thì rất rõ rệt. Ví dụ tốc độ oxi hóa rượu etylic (hợp chất phân cực) trong dung dịch gấp 320 lần so với trong pha khí, sự khác nhau đó vượt xa sự chênh lệch về mật độ của hai môi trường (chỉ 5 – 6 lần). Điều đó chứng tỏ yếu tố phân cực đã đóng vai trò quyết định.

Một ví dụ khác rất điển hình là phản ứng kết hợp ankyl halogenua với amin bậc ba (phản ứng Menshutkin, 1890) :

$$RX + (R_1)(R_2)(R_3)N \longrightarrow R(R_1)(R_2)(R_3)NX$$

Phản ứng này có hai đặc điểm, một là nó không xảy ra trong pha khí, mà chỉ xảy ra trong dung dịch, hai là nó thuộc loại phản ứng "chậm", nghĩa là thừa số trước hàm mũ k_o trong biểu thức của hằng số tốc độ rất bé, chỉ vào khoảng 10^4l/mol.s, nghĩa là bé hơn nhiều so với giá trị k_o tính theo thuyết va chạm ($\backsim 10^{11}$l/mol.s). Hằng số vận tốc của một vài phản ứng loại này được dẫn ra ở bảng 20.3.

Bảng 20.3. ***Hằng số vận tốc k một phản ứng Menshutkin***

Phản ứng	Dung môi	k(l/mol.s)
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br$	Benzen	$0,28.10^3 \exp(-11190/RT)$
	Axeton	$0,85.10^4 \exp(-11710/RT)$
	50% benzen + 50% CH_3COOCH_3	$0,72.10^4 \exp(-12040/RT)$
$C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3I$	Nitrobenzen	$2,6.10^4 \exp(-13020/RT)$
	$C_2H_2Cl_4$	$2,1.10^4 \exp(-11680/RT)$
	$C_6H_5CH_2OH$	$7.10^6 \exp(-14400/RT)$
$C_6H_5(CH_3)_2N + C_2H_5I$	Axeton	$2,7.10^4 \exp(-13680/RT)$

Những đặc điểm của phản ứng Menshutkin sẽ được giải thích sau .

Khi so sánh phản ứng trong dung dịch và trong pha khí gặp phải khó khăn là trong hàng nghìn phản ứng đã được nghiên cứu trong dung dịch, không đầy 20 phản ứng trong đó có thể nghiên cứu trong pha khí để so sánh. Đó là vì phần lớn phản ứng xảy ra trong dung dịch là phản ứng ion mà phản ứng ion rất khó tiến hành trong pha khí : ở nhiệt độ dưới 1000°C, tốc độ phản ứng ion trong pha khí thực tế bằng không. Ví dụ phản ứng quen thuộc như thủy phân este xảy ra nhanh chóng trong dung dịch, khi chuyển sang pha khí xảy ra hết sức chậm. Lớp phản ứng duy nhất có thể tiến hành thuận lợi vừa trong dung dịch, vừa trong pha khí là phản ứng gốc tự do. Tuy nhiên trong chương này, sự khảo sát chủ yếu giới hạn trong phạm vi các phản ứng dị li. Đầu tiên ta áp dụng hai phương pháp va chạm phức hoạt động để xét các đặc điểm của phản ứng trong dung dịch, sau đó đi sâu nghiên cứu tương tác trong dung dịch và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng.

§21. SỰ VA CHẠM TRONG DUNG DỊCH

Ở trong dung dịch các phân tử ở gần nhau. Tỉ lệ thể tích rỗng dao động trong khoảng 6-15%. Do mật độ phân tử tăng lên số va chạm chung trong dung dịch cũng tăng lên. Ví dụ trong pha hơi N_2O_5 với nồng độ 0,01 mol/l ở 25°C, trong $1cm^3$ chứa $6,02.10^{18}$ phân tử, tổng số va chạm là 3.10^{28} trong $1cm^3$ và 1 giây. Khi hòa tan N_2O_5 trong clorofom cũng với nồng độ 0,01 mol/l ở cùng nhiệt độ, tổng số va chạm giữa các phân tử trong dung dịch, kể cả với phân tử dung môi, lên tới $4,2.10^{31}$ trong $1cm^3$ và 1 giây. Như vậy trong ví dụ này tổng số va chạm tăng lên khoảng 1000 lần khi chuyển từ pha hơi sang dung dịch.

Để tính số va chạm trong dung dịch đôi khi người ta vẫn sử dụng công thức (7.13) áp dụng cho pha khí. Trong trường hợp đó biểu thức của hằng số tốc độ phản ứng bậc hai giữa 2 phân tử A và B có dạng :

$$k = P\frac{N_o}{1000}d^2\left\{8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right\}^{1/2} e^{-E/RT} \qquad (21.1)$$

trong đó P - thừa số định hướng, N_o - số Avogadro.

Sở dĩ có mặt thừa số $N_o/1000$ vì đơn vị nồng độ trong dung dịch thường là mol/lit, còn trong pha khí là phân tử/cm^3.

Tuy nhiên công thức (10.1) được thiết lập khi giả thiết phân tử chuyển động tự do với vận tốc trung bình $\bar{v}_x = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$, còn trong dung dịch dung môi cản trở sự chuyển động tự do của phân tử chất tan, tần số va chạm giữa các phân tử chất tan bé hơn so với trong pha khí.

Để tính số va chạm trong dung dịch có thể sử dụng mô hình sau đây. Giả thiết có hai chất A và B hòa tan trong dung môi S. Chọn phân tử A làm trung tâm, khi đó xung quanh A sẽ có những phân tử B nhất định chuyển động hướng về A. Ở thời điểm nào đó A bị bao vây bởi những phân tử B đi về phía A (hướng tâm) với gradien nồng độ $\partial n_B/\partial r$ được giả thiết có đối xứng cầu. Đồng thời từ A sẽ đi ra những phân tử B' sau khi đã va chạm với A (li tâm) với gradien nồng độ bằng nhưng ngược dấu với gradien trên (vì tổng số các phân tử B và B' trong dung dịch là không đổi). Ở trạng thái dừng, dòng chất B đi về phía A qua diện tích mặt cầu bán kính r (số phân tử B đi qua diện tích đó trong 1 giây), theo định luật Fic thứ nhất là

$$Z_B = 4\pi r^2 D\frac{\partial n_B}{\partial r} = \text{const} \qquad (21.2)$$

từ đó suy ra :

$$\frac{\partial n_B}{\partial r} = \frac{Z_B}{4\pi r^2 D} = \frac{a}{r^2} \qquad (21.3)$$

trong đó a - hằng số, D - hệ số khuếch tán.

Lấy tích phân (21.3) được : $n_B = -\frac{a}{r} + \text{const}$ (21.4)

Giả thiết $n_B = n_B^o$ khi $r = \infty$ và $n_B = 0$ khi $r = r_{AB}$ (điều kiện biên), lúc đó giải ra $a = n_B^o r_{AB}$. Thay a vào (21.3) sau đó vào (21.2) được

$$Z_B = 4\pi r_{AB} n_B^o D \qquad (21.5)$$

Z_B là số va chạm của các phân tử B với 1 phân tử A. Muốn tìm tổng số va chạm phải nhân Z_B với nồng độ của A, nghĩa là :

$$Z_{AB} = 4\pi r_{AB} D n_A^o n_B^o \qquad (21.6)$$

Nhân 2 vế của (21.6) với thừa số Boltzmann exp (-E/RT) ta được biểu thức của tốc độ phản ứng. Vì ở trong dung dịch nồng độ thường tính bằng mol/lit nên biểu thức (21.6) phải nhân thêm với $N_o/1000$ (N_o - số Avogadro), đại lượng

$$Z_o = \frac{4\pi r_{AB} D N_o}{1000} \text{ l/mol.s} \qquad (21.7)$$

được gọi là thừa số va chạm trong dung dịch. Trong trường hợp điển hình $r_{AB} \approx 4Å$, $D \approx 2.10^{-5}$ cm^2/s, $Z_o \approx 6{,}2.10^9$ l/mol.s, nghĩa là khoảng 30 lần bé hơn giá trị tương ứng trong pha khí (2.10^{11} l/mol.s)

Khi thiết lập biểu thức (21.7) ta đã bỏ qua tương tác giữa A và B. Trường hợp A và B tương tác với nhau, ví dụ nếu chúng là ion thì Z_o sẽ tăng nếu A và B ngược dấu và giảm nếu A và B cùng dấu. Trong trường hợp đó, hằng số điện môi của dung môi cũng ảnh hưởng đến Z_o.

Trong biểu thức (21.7) vì r_{AB} và D phụ thuộc nhiệt độ, nên Z_o cũng phụ thuộc nhiệt độ. Nếu biểu diễn sự phụ thuộc đó ở dạng tương tự phương trình Arrhenius, $Z_o = A_z \exp\left(-\frac{E_Z}{RT}\right)$, thì đại lượng E_z được gọi là năng lượng hoạt hóa khuyếch tán và thường có giá trị 2 ÷ 5 kcal/mol. Còn $A_z \approx 5.10^{11}$ l/mol.s. Đối với những phản ứng mà năng lượng hoạt hóa xấp xỉ bằng không, tốc độ phản ứng bị khống chế bởi tốc độ khuếch tán. Trong trường hợp đó hằng số vận tốc xấp xỉ giá trị Z_o. Ví dụ đối với phản ứng tái hợp nguyên tử $I + I \rightarrow I_2$ trong dung môi CCl_4 ở 23°C, $k = 7.10^9$ l/mol.s. Phản ứng ion có proton tham gia thường có tốc độ lớn. Ví dụ đối với phản ứng $H^+ + OH^-$ có $k = 1{,}5.10^{11}$ l/mol.s, phản ứng $H^+ + SO_4^{2-}$ có $k = 1.10^{11}$ l/mol.s.

§22. ÁP DỤNG THUYẾT PHỨC HOẠT ĐỘNG. ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI VÀ ÁP SUẤT

Thuyết phức hoạt động cho phép giải thích nhiều đặc điểm của phản ứng trong dung dịch, trong phần này ta xét ảnh hưởng của dung môi và áp suất.

22.1. Ảnh hưởng của dung môi

Theo thuyết phức hoạt động, hằng số tốc độ k_r, của phản ứng bậc n có thể biểu diễn qua hằng số cân bằng K^* giữa phức hoạt động và các chất phản ứng như sau :

$$k_n = \frac{kT}{h} K^* \qquad (22.1)$$

Sự khác nhau về tốc độ phản ứng trong pha khí và trong dung dịch được qui về sự khác nhau của hằng số cân bằng K^* trong hai môi trường, nghĩa là :

$$R_n = \frac{k_n(dd)}{k_n(khí)} = \frac{K^*(dd)}{K^*(khí)} \qquad (22.2)$$

gọi A, B,... là chất phản ứng, X là phức hoạt động ; S là dung môi, C_{ik} và C_{is} tương ứng là nồng độ cấu tử i trong pha khí và trong dung dịch.

Nếu biểu diễn K^* qua nồng độ cân bằng của các cấu tử trong hai pha ta nhận được :

$$R_n = \frac{K^*(dd)}{K^*(khí)} \left(\frac{C_{XS}}{C_{AS} \cdot C_{BS}}\right) \cdot \left(\frac{C_{AK} \cdot C_{BK}}{C_{XK}}\right) \qquad (22.3)$$

Nếu chấp nhận dung dịch là lí tưởng, theo định luật Raoult, quan hệ giữa phần mol x_i của cấu tử i trong dung dịch và áp suất hơi cân bằng của nó trên dung dịch $p_i = x_i p_i^o$, trong đó p_i^o - áp suất hơi của cấu tử i nguyên chất tại nhiệt độ T. Chuyển qua nồng độ, đối với khí lí tưởng ta có $p_i = C_{iK}RT$, còn đối với dung dịch loãng $x_i \approx \frac{C_{iS}}{C_S} \approx C_{iS}\bar{v}_S$, trong đó $\bar{v}_S$ - thể tích mol của dung môi, còn $C_S = \frac{1}{\bar{v}_S}$ là nồng độ dung môi (số mol trong 1 lít).

Sau khi thay thế nồng độ bằng áp suất, biểu thức (22.3) biến thành :

$$R_n = \frac{P_A^o P_B^o \cdots}{P_X^o} \left(\frac{\bar{V}_s}{RT}\right)^{n-1} \qquad (22.4)$$

Khi thiết lập biểu thức (22.4) ta đã sử dụng định luật Raoult áp dụng cho dung dịch không điện li. Vì vậy đối với những phản ứng phi ion (đồng li) có bậc n = 1 thì R_n ít phụ thuộc bản chất dung môi, điều này phù hợp với những tài liệu thực nghiệm đã nêu ở (bảng 20.1 và 20.2).

Sự khác nhau về tốc độ phản ứng trong dung dịch và trong pha khí sẽ càng lớn nếu bậc phản ứng càng cao. Tuy nhiên tài liệu thực nghiệm ở đây không tìm thấy.

22.2. Ảnh hưởng của áp suất

Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất. Nghiên cứu sự phụ thuộc này cho phép hiểu sâu hơn về cơ chế phản ứng.

Gọi α là biến số đặc trưng cho hệ phản ứng, ví dụ nhiệt độ hoặc áp suất. Nếu hằng số tốc độ phụ thuộc α thì từ (22.1) lấy vi phân của $\ln k_n$ theo α ta được :

$$\frac{\partial \ln k_n}{\partial \alpha} = \frac{\partial \ln T}{\partial \alpha} + \frac{\partial \ln K^*}{\partial \alpha}$$

cho $\alpha = T$ và lưu ý $RT\ln K^* = -\bar{\Delta}F^* = -\Delta E^* + T\bar{\Delta}S^*$ ta có :

$$\frac{E_n}{RT^2} \equiv \frac{\partial \ln k_n}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\bar{\Delta}F^*}{RT}\right) = \frac{1}{T} + \frac{\bar{\Delta}E^*}{RT^2}$$

hoặc $E_n = RT + \bar{\Delta}E^*$

trong đó $\bar{\Delta}F^*$ - năng lượng tự do hoạt hóa, $\bar{\Delta}E^*$ - nội năng hoạt hóa, E_n - năng lượng hoạt hoá thực nghiệm.

Cho $\alpha = P$, ta có :

$$\frac{\partial \ln k_n}{\partial P} = \frac{\partial \ln K^*}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}\left(-\frac{\bar{\Delta}F^*}{RT}\right) = -\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\bar{F}^* - \bar{F}}{RT}\right) = -\frac{(\bar{V}^* - \bar{V})}{RT}$$

hoặc $$\frac{\partial \ln k_n}{\partial P} = -\frac{\Delta \bar{V}^*}{RT}$$

trong đó $\bar{V} = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial P}\right)_T$ theo định nghĩa là thể tích mol.

Đại lượng $\Delta\overline{V}^* = \overline{V}^* - (\overline{V}_A + \overline{V}_B + \ldots)$ là biến thiên thể tích mol các chất phản ứng khi hình thành phức hoạt động được gọi là thể tích hoạt hóa, tương tự như $\overline{\Delta E}^*$ được gọi là năng lượng hoạt hóa. Nếu $\overline{\Delta E}^*$ đặc trưng cho mức độ phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng vào nhiệt độ thì $\overline{\Delta V}^*$ đặc trưng cho mức độ phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào áp suất. Khác với $\overline{\Delta E}^* \geq 0$, $\overline{\Delta V}^*$ có thể âm, dương hoặc ≈ 0.

Theo biểu thức (22.5) khi tăng áp suất hằng số tốc độ sẽ tăng nếu $\overline{\Delta V}^* < 0$, sẽ giảm nếu $\overline{\Delta V}^* > 0$, và không phụ thuộc áp suất nếu $\overline{\Delta V}^* \approx 0$.

$\overline{\Delta V}^*$ có thể xác định bằng thực nghiệm, dựa vào đồ thị $\ln k_n$ phụ thuộc P. Độ dốc của đường biểu diễn tại áp suất bất kì bằng $\frac{-\overline{\Delta V}^*}{RT}$. Thực nghiệm cho thấy trong một số trường hợp đường biểu diễn lnk–P là đường thẳng, điều đó có nghĩa là $\overline{\Delta V}^*$ không phụ thuộc P trong khoảng áp suất nghiên cứu.

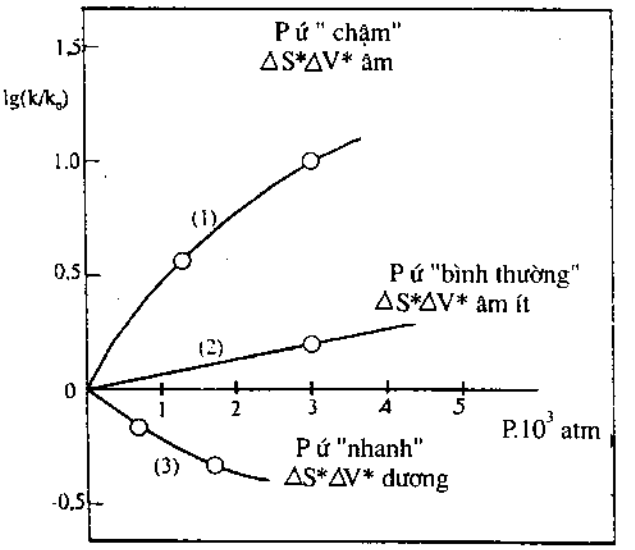
Khi nghiên cứu sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng trong dung dịch vào áp suất người ta có thể phân biệt 3 nhóm phản ứng sau đây :

Nhóm thứ nhất được gọi là những phản ứng "chậm", đặc điểm của nó là có entropi hoạt hóa ΔS^* âm, do đó thừa số trước hàm mũ k_o rất thấp và thể tích hoạt hóa ΔV^* âm, khiến cho tốc độ phản ứng tăng cùng với áp suất.

Nhóm thứ hai được gọi là những phản ứng "bình thường", đặc điểm của nó là ΔS^* và ΔV^* đều ≈ 0 hoặc chỉ hơi âm, thừa số k_o có giá trị bình thường ($\backsim 10^{10}$ l/mol.s) và tốc độ phản ứng ít phụ thuộc áp suất.

Nhóm thứ ba được gọi là những phản ứng "nhanh", ở đây cả ΔS^* và ΔV^* đều dương, k_o lớn hơn giá trị bình thường và tốc độ phản ứng giảm khi áp suất tăng.

Ví dụ về các phản ứng thuộc 3 nhóm được nêu ở bảng 22.1 ; đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc lnk–P được trình bày trên hình 22.1.



Hình 22.1. Sự phụ thuộc của hằng số tốc độ vào áp suất.

(1) $C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_3^+ I^-$

(2) $C_2H_5I + C_2H_5O^- \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + I^-$

(3) $C_6H_5CO{-}O{-}O{-}CO{-}C_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5COO^-$

Từ các số liệu nêu ở bảng 22.1 có thể nêu lên một số nhận xét sau đây.

Trước hết giữa ΔS^* và ΔV^* có sự đồng biến.

Điều này cũng dễ hiểu, vì khi hình thành phức hoạt động, nếu thể tích của hệ bị co lại (ΔV^* âm) thì độ trật tự của các tiểu phân sẽ tăng lên, do đó entropi giảm (ΔS^* âm). Đó là trường hợp phản ứng Menshutkin (số 2 trong bảng 22.1) khi từ 2 phân tử phức tạp hình thành 1 phân tử ; sự mất một số bậc tự do khi hình thành phức hoạt động làm cho ΔS^* và ΔV^* đều rất âm, tốc độ phản ứng thấp không bình thường.

Bảng 22.1. ***Thể tích hoạt hóa, entropi hoạt hóa và thừa số trước hàm mũ của một số phản ứng.***

Phản ứng	ΔV^*, cm^3	ΔS^*, cal/mol	k_0, l/mol.s
Phản ứng "chậm"			
1. $C_6H_5CCl_3 \rightarrow C_6H_5CCl_2^+ + Cl^-$	14,5	-35	
2. $(C_6H_5)(CH_3)_2N + (C_2H_5)I \rightarrow (C_6H_5)(CH_3)_2(C_2H_5)N^+I^-$	-16,8	-35	$\backsim 10^4$
3. $CH_3CONH_2 + H_2O \xrightarrow{OH^-} CH_3COOH + NH_3$	-14,2	-34	
Phản ứng "bình thường"			
4. $CH_2ClCOO^- + OH^- \rightarrow CH_2OHCOO^- + Cl^-$	-6,1	-12	6.10^{10}
5. $C_2H_5O^- + C_2H_5I \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + I^-$	-4,1	-10	
Phản ứng "nhanh"			
6. $CH_2BrCOOCH_3 + S_2O_3^{2-} \rightarrow CH_2(S_2O_3^-)COOCH_3 + Br^-$	3,2	6	10^{14}
7. $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)N^+Br^- \rightarrow (CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)N + C_6H_5Br$	3,3	15	
8. $Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^- \rightarrow Co(NH_3)_5OH^{2+} + Br^-$	8,5	22	5.10^{17}
9. $C_6H_5CO-O-O-OCC_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5COO^{\cdot}$	10		

Ngược lại nếu thể tích giãn ra, độ hỗn hoạn tăng lên, entropi cũng tăng lên. Đây là trường hợp của phản ứng ngược với phản ứng Menshutkin (số 7 trong bảng 22.1). Vì ΔS^* và ΔV^* đều dương nên tốc độ phản ứng nhanh không bình thường.

Đối với phản ứng phân hủy đơn phân tử đồng li (phi ion) có thể chờ đợi phức hoạt động có thể tích lớn hơn phân tử ban đầu. Cho nên ΔS^* và ΔV^* đều dương khi hình thành phức hoạt động, đó là trường hợp phản ứng phân hủy benzoyl peoxit trong CCl_4 thành 2 gốc tự do (phản ứng số 9).

Để giải thích sự biến đổi thể tích và entropi trong phản ứng ion, ngoài yếu tố cấu trúc vừa xét cần kể đến yếu tố tương tác tĩnh điện, đôi khi còn mạnh hơn yếu tố cấu trúc. Ví dụ cũng là phản ứng phân hủy đơn phân tử, nhưng nếu hình thành 2 ion ngược dấu (phản ứng số 1) thì thể tích entropi lại giảm. Đó là vì so với trạng thái ban đầu, phức hoạt động là một lưỡng cực có trường tĩnh điện mạnh hơn, hút mạnh hơn các phân tử dung môi làm cho chúng ít tự do hơn, kết quả là thể tích và entropi đều giảm.

Đối với sự kết hợp 2 ion cùng dấu (phản ứng 4) phức hoạt động có điện tích lớn hơn nên sự tác động đến dung môi cũng mạnh hơn khiến cho ΔS^* và ΔV^* đều âm.

Trong trường hợp có sự kết hợp 2 ion ngược dấu (phản ứng 8) thì ngược lại, do phức hoạt động có trường tĩnh điện yếu hơn nên sự tác động đến các phân tử dung môi cũng yếu hơn, dẫn đến sự tăng entropi và thể tích.

§23. TƯƠNG TÁC TĨNH ĐIỆN TRONG DUNG DỊCH. ẢNH HƯỞNG CỦA HẰNG SỐ ĐIỆN MÔI

23.1. Độ lớn của tương tác tĩnh điện

Đối với phản ứng ion thì yếu tố tương tác tĩnh điện đóng vai trò quyết định. Một vài tính toán dưới đây cho ta thấy độ lớn của tương tác đó :

Cho 2 ion tích điện Z_1e và Z_2e cách nhau một khoảng r. Theo định luật Coulomb lực tương tác tĩnh điện giữa chúng là :

$$f(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\varepsilon r^2} \qquad (23.1)$$

(ε – hằng số điện môi) ;

Thế năng U bằng công cách li 2 điện tích ra khoảng cách vô tận,

$$U(r) = \int_r^\infty f(r)dr = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\varepsilon r^2} \qquad (23.2)$$

Còn điện trường tạo ra xung quanh mỗi điện tích bằng

$$E(r) = \frac{Ze}{\varepsilon r^2} \qquad (23.3)$$

Cho $Z_1 = Z_2 = 1$, r = 10Å, ε = 1(trong chân không)

$$f(r) = \frac{(4{,}80.10^{-10}\ CGSE_Q)^2}{(10^{-7}\ cm)^2} = 2{,}3.10^{-5}\ din.$$

$$U(r) = \frac{(4{,}80.10^{-10}\ CGSE_Q)^2}{10^{-7}\ cm} = 2{,}3.10^{-12} ec = 33\ kcal/mol.$$

$$E(r) = \frac{f(r)}{Ze} = \frac{2{,}3.10^{-10} N}{1{,}6.10^{-19} C} = 1{,}41.10^7 V/cm.$$

Dưới tác dụng của lực f(r), ion Na^+ chẳng hạn, với khối lượng $23/N_o = 3{,}8.10^{-23}$ gam sẽ chuyển động với gia tốc $a = f/m = 2{,}3.10^{-5}/3{,}8.10^{-23} = 6.10^{17}$ cm/s^2, nghĩa là gấp khoảng 10^{15} lần gia tốc của trọng trường. Giá trị U(r) cùng cỡ với năng lượng liên kết hóa học ; còn điện trường nhận được gấp hàng trăm lần cường độ tạo được trong phòng thí nghiệm.

Khi chuyển vào dung dịch, các giá trị f(r), U(r), E(r) sẽ giảm xuống ε lần. Dựa vào tương quan giữa U(r) và kT người ta đánh giá tương tác trong dung dịch là mạnh hay yếu. Nếu $U(r) \gg kT$ thì đó là tương tác mạnh, còn nếu $U(r) \approx kT$ thì đó là tương tác yếu. Ở nhiệt độ thường (300K) $kT = 1{,}38.10^{-16}.300 \approx 4.10^{-14}$ ec.

23.2 Ảnh hưởng của hằng số điện môi đến tốc độ phản ứng

Xét phản ứng giữa 2 ion A và B. Để đơn giản ta giả thiết chúng là những quả cầu có bán kính tương ứng r_A và r_B và điện tích Z_Ae và Z_Be trong đó Z_A và Z_B là số điện tích, e là điện tích electron. Giả thiết phức hoạt động X được hình thành từ A và B có dạng hình cầu, có bán kính r_X và điện tích $(Z_A + Z_B)e$.

Theo thuyết phức hoạt động, hằng số tốc độ phản ứng

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} \tag{23.4}$$

trong đó ΔF^* là năng lượng tự do hoạt hóa. Đối với phản ứng ion, có thể xem ΔF^* bao gồm 2 thành phần, phi tĩnh điện và tĩnh điện, nghĩa là :

$$\Delta F^* = \Delta F^*_{ptd} + \Delta F^*_{td}$$

vì vậy từ (23.4) có thể viết $k_r = k_o e^{-\Delta F^*_{td}/RT}$ (23.5)

trong đó $$k_o = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*_{ptd}/RT} \tag{23.6}$$

là hằng số tốc độ khi giả thiết không có tương tác tĩnh điện.

Để tính ΔF^*_{td} trước hết cần tìm công tích điện quả cầu có bán kính r. Ta biết rằng một quả cầu mang điện tích q tác dụng với một vi điện tích dq ở cách trung tâm quả cầu một khoảng x một lực $f = qdq/\varepsilon x^2$, trong đó ε là hằng số điện môi của môi trường, công chuyển dịch điện tích từ khoảng cách x đến x -dx là $dA = \frac{qdq}{\varepsilon x^2} dx$. Lấy tích phân biểu thức này theo x (từ $x = \infty$ đến $x = r$) và theo q (từ $q = 0$ đến $q = Ze$) ta nhận được công tích điện A cần tìm, nghĩa là :

$$A = \int_0^{Ze} \int_\infty^r \frac{qdq}{\varepsilon x^2} dx = -\frac{Z^2 e^2}{2\varepsilon r} \tag{23.7}$$

Đó chính là phần đóng góp vào năng lượng tự do của một ion nhờ tương tác tĩnh điện, do đó có thể viết

$$F_{td} = \frac{Z^2 e^2}{2\varepsilon r} N_o \tag{23.8}$$

ở đây N_o là số Avogadro, vì F_{td} tính cho 1 mol.

Đối với phản ứng khảo sát ta có :

$$F_{td,A} = \frac{Z_A^2 e^2}{2\varepsilon r_A} N_o \tag{23.9}$$

$$F_{td,B} = \frac{Z_B^2 e^2}{2\varepsilon r_B} N_o \tag{23.10}$$

$$F_{td,X} = \frac{(Z_A + Z_B)^2 e^2}{2\varepsilon r_X} N_o \tag{23.11}$$

Như vậy khi hình thành phức hoạt động, thành phần tĩnh điện của năng lượng tự do hoạt hoá tăng lên

$$\Delta F^*_{td} = \frac{N_o e^2}{2\varepsilon} \left[\frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_x} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B} \right] \tag{23.12}$$

Thay $\Delta F^*_{(i)}$ vào (23.5), sau khi lấy loga ta được :

$$\ln k_r = \ln k_o - \frac{e^2}{2\varepsilon kT}\left[\frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_x} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B}\right] \qquad (23.13)$$

Nếu giả thiết $r_A = r_B = r_x = r$ thì (23.13) biến thành :

$$\ln k_r = \ln k_o - \frac{Z_A Z_B e^2}{\varepsilon kTr} \qquad (23.14)$$

Giả thiết này không hoàn toàn đúng nhưng nó đơn giản hóa phương trình nhận được.

Biểu thức (23.14) cũng thu được khi giả thiết phức hoạt động gồm 2 quả cầu A và B ở cách nhau r.

Lấy vi phân (23.14) theo $1/\varepsilon$ hoặc theo ε ta được :

$$\frac{\partial \ln k_r}{\partial\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} = -\frac{Z_A Z_B e^2}{kTr} \qquad (23.15)$$

hoặc

$$\frac{\partial \ln k_r}{\partial \varepsilon} = \frac{Z_A Z_B e^2}{kTr\varepsilon^2} \qquad (23.16)$$

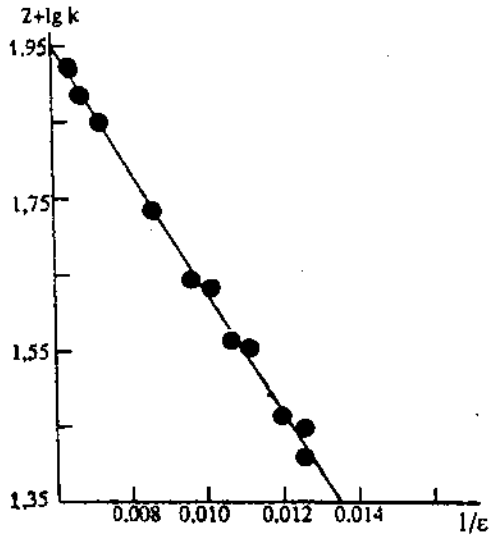
Từ (23.15) và (23.16) ta thấy lnk và ε đồng biến nếu Z_A và Z_B cùng dấu và nghịch biến nếu Z_A và Z_B ngược dấu, nghĩa là khi hằng số điện môi tăng thì tốc độ phản ứng sẽ tăng nếu hai ion cùng dấu và sẽ giảm nếu hai ion ngược dấu.

Trên hình 23.1 và 23.2 trình bày sự phụ thuộc của lgk vào $1/\varepsilon$ đối với 2 phản ứng :

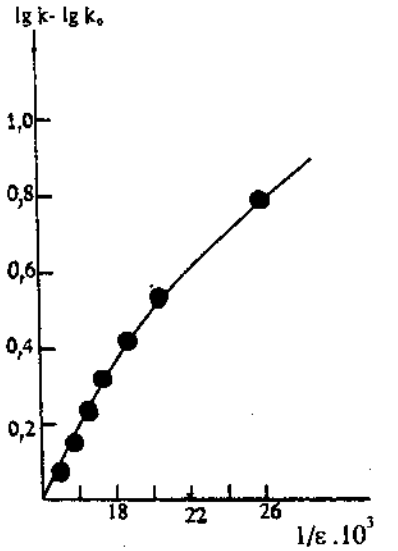
$$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow CH_2(S_2O_3^{2-})COO^- + Br^-$$

và

$$NH_4^+ + CNO^- \rightarrow (NH_2)_2CO$$



Hình 23.1.
Đồ thị lgk–1/ε của phản ứng
$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow CH_2(S_2O_3^-)COO^- + Br^-$



Hình 23.2.
Đồ thị lgk–1/ε của phản ứng
$NH_4^+ + CNO^- \rightarrow CO(NH_2)_2$ ở 40^0C

Đối với phản ứng đầu (hình 23.1) $\lg k_r$ giảm tuyến tính với $1/\varepsilon$, theo đúng biểu thức (23.15). Tuy nhiên, đối với phản ứng sau (hình 13.2) $\lg k_r$, tăng cùng với $1/\varepsilon$ nhưng không tuyến tính, điều đó chứng tỏ các biểu thức thu được ở trên chỉ là gần đúng.

Nếu trong phản ứng $A + B \rightarrow X^*$, A là ion còn B là phân tử hoặc gốc tự do, thì khi thay $Z_B = 0$ vào biểu thức (23.13) ta được :

$$\ln k_r = \ln k_o + \frac{e^2 Z_A^2}{2\varepsilon kT}\left[\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_*}\right] \qquad (23.17)$$

Lấy vi phân của $\ln k_r$ theo $1/\varepsilon$ ta được :

$$\frac{\partial \ln k_r}{\partial(1/\varepsilon)} = \frac{e^2 Z_A^2}{2kT}\left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_*}\right) \qquad (23.18)$$

Nói chung vì $r_* > r_A$ nên theo (23.18) $\ln k_r$, phải tăng tuyến tính với $1/\varepsilon$.

Khi đối chiếu công thức (23.18) với kết quả thực nghiệm ta thấy có lúc phù hợp có lúc sai lệch. Ví dụ trên hình 23.3 trình bày đồ thị $\ln k_r - 1/\varepsilon$ của phản ứng thủy phân kiềm metylaxetat :

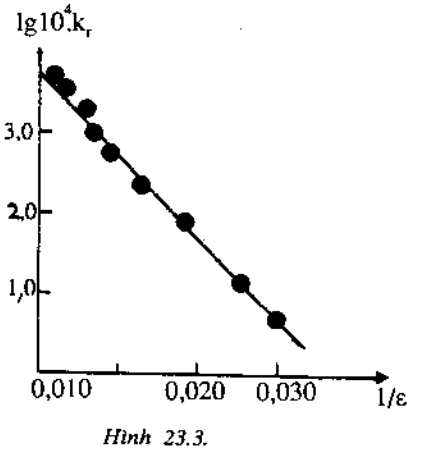
$$CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3OH ;$$

Ta thấy có sự phụ thuộc tuyến tính giữa $\ln k_r$ và $1/\varepsilon$, tuy hiện độ dốc của đường biểu diễn là âm, trong khi theo phương trình (23.18) độ dốc đó phải dương.

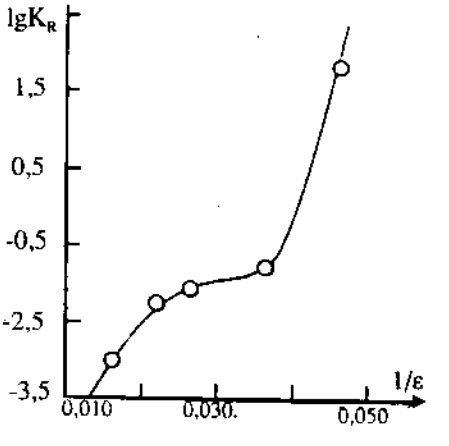
Đối với phản ứng trao đổi đồng vị iot giữa metyl iođua và ion iot :

$$CH_3I + I^-_{(131)} \rightarrow CH_3I_{(131)} + I^-$$

thì $\ln k_r$ lại tăng cùng $\frac{1}{\varepsilon}$ nhưng không tuyến tính (xem hình 23.4).



Hình 23.3.
Đồ thị lgk–1/ε của phản ứng
$CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$ ở 25°C
trong dung môi nước – rượu metylic.



Hình 23.4. Đồ thị lgk–1/ε của phản ứng
$CH_3I + I^-_{(131)} \rightarrow CH_3I_{(131)} + I^-$ trong dung môi
1 – H_2O ; 2– $HOCH_2CH_2OH$; 3–CH_3OH ;
4–C_2H_5OH ; 5–CH_3COCH_3

Nếu trong phản ứng $A + B \rightarrow X^*$, A và B là những phân tử phân cực, đặc trưng bởi momen lưỡng cực μ_A và μ_B thì cách thiết lập biểu thức của k_r cũng tương tự như trên, chỉ khác là đối với một lưỡng cực thì phần đóng góp tĩnh điện vào năng lượng tự do, theo cách tính của Kirwood, là

$$F = \frac{-\mu^2}{r^3}\frac{(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} \qquad (23.19)$$

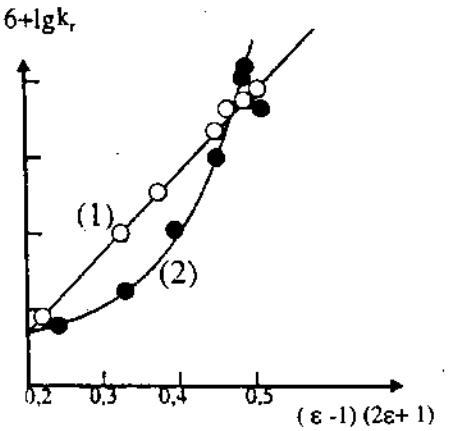
Viết biểu thức tương tự cho A,B và X*, sau đó lấy hiệu ΔF^* rồi thay vào (23.5) ta được :

$$\ln k_r = \ln k_o - \frac{1}{kT}\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_*^2}{r_*^3}\right) \qquad (23.20)$$

Để kiểm tra biểu thức (23.20) trên hình (23.5) trình bày đồ thị $\lg k_r$ phụ thuộc $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ đối với phản ứng Menshutkin :

$$N(C_2H_5)_3 + C_6H_5CH_2Br \rightarrow [N(C_2H_5)_3CH_2C_6H_5]^+Br^-$$

trong dung môi benzen + rượu etylic và benzen + nitrobenzen có thành phần khác nhau. Trong trường hợp đầu $\lg k_r$ biến đổi tuyến tính với $(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)$, còn trong trường hợp sau đường biểu diễn là đường cong. Như vậy biểu thức (23.20) chỉ có thể áp dụng hạn chế cho một số trường hợp của phản ứng giữa hai phân tử phân cực.



Hình 23.5.
Đồ thị lgk-(ε-1)/(2ε+1) của phản ứng $N(C_2H_5)_3 + C_6H_5CH_2Br \rightarrow [N(C_2H_5)_3CH_2C_6H_5]^+Br^-$ trong dung môi :
(1)- benzen + rượu etylic
(2)- benzen + nitrobenzen

Nguyên nhân chính của những sự sai lệch khỏi các hệ thức nhận được ở trên là khi thiết lập các hệ thức đó ta chỉ lưu ý đến tương tác tĩnh điện giữa các tiểu phân phản ứng. Đối với ion thì năng lượng tương tác tĩnh điện giữa chúng lớn hơn nhiều so với các dạng tương tác khác nên sự sai lệch có thể không nhiều. Tuy nhiên, đối với phân tử hoặc gốc tự do dù chúng có momen lưỡng cực lớn thì năng lượng tương tác tĩnh điện cũng chỉ tương đương với các dạng tương tác khác, ví dụ lực Van der Waals, liên kết hiđro v.v... Vì vậy khi thay đổi môi trường, những biến đổi của cả hai dạng năng lượng có thể là xấp xỉ nhau và sự không tính đến một trong chúng là không có cơ sở.

Ở trong dung dịch ngoài các ion riêng biệt còn tồn tại những cặp ion do sự liên hợp các ion khác dấu. Sự liên hợp ion còn dẫn đến sự hình thành trong dung dịch những tập hợp ion lớn hơn (kép ba, kép bốn v.v...). Sự liên hợp ion có thể gây ra do tương tác tĩnh điện giữa hai ion khác dấu do sự hình thành phức chuyển điện tích. Sự hình thành các liên hợp ion cũng phụ thuộc vào môi trường và ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng.

Trong lí thuyết tĩnh điện, dung môi được xem như môi trường đồng nhất, không có cấu trúc và chỉ ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng quá hằng số điện môi. Thực ra ảnh hưởng của phân tử dung môi đến phản ứng phức tạp hơn. Ví dụ tốc độ phản ứng phụ thuộc vào khả năng sonvat hóa của các ion mà khả năng này lại phụ thuộc bản chất dung môi : nước, metanol, fomamit sonvat hóa mạnh cả cation và anion ; axetonitrin sonvat hóa yếu mọi ion ; đimetyl fomamit, đimetyl axetamit, đimetyl sunfoxit sonvat hóa mạnh cation nhưng sonvat hóa yếu anion, v.v... Ảnh hưởng của sự sonvat hóa nhiều khi lấn át ảnh hưởng của hằng số điện môi. Ví dụ khả năng hòa tan chất điện li trong axit xianhiđric (ε = 113) ở 22°C lại kém hơn trong nước (ε = 81). Rõ ràng ở đây sự sonvat hóa đặc thù đã có ảnh hưởng quyết định.

Tóm lại ngoài yếu tố tương tác tĩnh điện, tốc độ phản ứng dị li còn phụ thuộc vào các tương tác khác giữa các tiểu phân phản ứng và giữa chúng với dung môi. Sự đơn giản hóa cách xem xét, quy tất cả về tương tác tĩnh điện sẽ dẫn đến sự không phù hợp giữa lí thuyết và thực nghiệm.

§24. ẢNH HƯỞNG CỦA LỰC ION, HIỆU ỨNG MUỐI

Đối với phản ứng ion, tốc độ của nó còn phụ thuộc lực ion của môi trường. Sự phụ thuộc này được gọi là hiệu ứng muối. Đây là hiệu ứng định lượng duy nhất thể hiện sự phù hợp tốt giữa lí thuyết và thực nghiệm, do đó chiếm vị trí quan trọng trong lí thuyết tốc độ phản ứng trong dung dịch.

Hệ thức gắn liền hằng số tốc độ k và lực ion I của môi trường có thể thiết lập dựa vào thuyết phức hoạt động và thuyết Debye-Huckel về dung dịch điện li.

Giả thiết có phản ứng : $A + B \rightleftharpoons X^* \rightarrow$ sản phẩm

Theo thuyết phức hoạt động :

$$k_r = \frac{kT}{h}\frac{C_*}{C_A C_B} = \frac{kT}{h}K_C^* \qquad (24.1)$$

trong đó K_C^* là hằng số cân bằng biểu diễn qua nồng độ C_i của phức hoạt động và các cấu tử ban đầu.

Tuy nhiên trong nhiệt động học hằng số cân bằng được biểu diễn qua hoạt độ

$$K_a^* = \frac{a^*}{a_A a_B} = \frac{C_*}{C_A C_B}\frac{\gamma_*}{\gamma_A \gamma_B} \qquad (24.2)$$

trong đó a_i và γ_i tương ứng là hoạt độ và hệ số hoạt độ của cấu tử i. Thay (24.2) vào (24.1) ta được :

$$k_r = \frac{kT}{h}K_a^*\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_*} = k_o\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_*} \qquad (24.3)$$

trong đó k_o có ý nghĩa là hằng số tốc độ khi $\gamma_i = 1$ (dung dịch vô cùng loãng).

Hệ thức (24.3) có tên là phương trình Bronsted.

Theo lí thuyết Debye - Huckel áp dụng cho dung dịch điện li loãng, giữa hệ số hoạt độ γ_i và lực ion I có sự phụ thuộc .

$$\lim_{I\to 0}\frac{d\lg\gamma_i}{dI^{1/2}} = -AZ_i^2 \qquad (24.4)$$

trong đó

$$I = \frac{1}{2}\sum_j C_j Z_j^2 \qquad (24.5)$$

được gọi là lực ion của dung dịch, ở đây tổng lấy theo mọi ion j có mặt trong dung dịch, bao gồm cả ion i ; C_j - nồng độ. Còn Z_j - điện tích của ion j. Hệ số A được xác định bởi biểu thức :

$$A = 0{,}4343\frac{(2\pi N_o)^{1/2}e^3}{(10\varepsilon kT)^{3/2}} = 1{,}825.10^6(\varepsilon T)^{-3/2} \qquad (24.6)$$

trong đó ε - hằng số điện môi của dung môi , N_o - số Avogadro Đối với nước A bằng 0,512 ở 25°C ; 0,492 ở 0°C ; 0,608 ở 100°C.

Hệ thức (24.4) được gọi là định luật giới hạn Debye - Huckel, theo đó thì độ dốc của đường biểu diễn $\lg\gamma_i - I^{1/2}$ sẽ tiến tới $-AZ_i^2$ khi $I^{1/2}$ tiến tới không. Điều này được thực nghiệm chứng minh.

Kết hợp phương trình Bronsted (24.3) và định luật giới hạn (24.4) sau vài phép tính không phức tạp ta được :

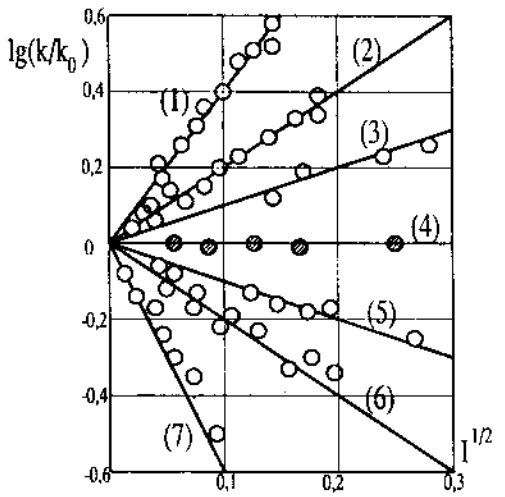
$$\lim_{I\to 0} \frac{d\lg k_r}{dI^{1/2}} = 2Z_A Z_B A \qquad (24.7)$$

Thừa số $2Z_AZ_B$ xuất hiện vì $Z_* = Z_A + Z_B$, do đó $Z_A^2 + Z_B^2 - Z_*^2 = -2Z_A Z_B$. Như vậy độ dốc của đường biểu diễn $\lg k_r - I^{1/2}$ sẽ dương nếu A và B tích điện cùng dấu, và âm nếu chúng tích điện ngược dấu. Trong mọi trường hợp độ dốc có giá trị tuyệt đối bằng $-2Z_AZ_B$; Nếu A và B là các phân tử trung hòa thì độ dốc sẽ bằng không. Nếu lực ion của môi trường đủ nhỏ thì $\lg k_r$, có thể xem như biến đổi tuyến tính với $I^{1/2}$, trong điều kiện đó từ (24.7) suy ra :

$$\lg k_r = \lg k_o + 2AZ_AZ_B I^{1/2} \qquad (24.8)$$

Trong dung môi nước ở 25°C , vì A = 0,512 nên

$$\lg k_r = \lg k_o + 1{,}024 Z_AZ_B I^{1/2} \qquad (24.9)$$



Hình 24.1.

Đồ thị $\lg(k/k_o) - I^{1/2}$ đối với một số phản ứng ion trong môi trường nước.
Độ dốc các đường biểu diễn có giá trị 1,02 Z_AZ_B. Con số chỉ phản ứng :

(1) $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_5]^{3+} + HgBr^+$ $Z_AZ_B = 4$

(2) $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ $Z_AZ_B = 2$

(3) $[O_2N = N - COOC_2H_5]^- + OH^- \rightarrow N_2O + CO_3^{2-} + C_2H_5OH$ $Z_AZ_B = 1$

(4) $[Cr(ure)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow$ thủy phân (chấm trắng) $Z_AZ_B = 0$

$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow$ thủy phân (chấm đen) $Z_AZ_B = 0$

(5) $H_2O_2 + 2H^+ + 2Br^- \rightarrow 2H_2O + Br_2$ $Z_AZ_B = -1$

(6) $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^- \rightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Br^-$ $Z_AZ_B = -2$

(7) $Fe^{2+} + [Co(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow Fe^{3+} + [Co(C_2O_4)_3]^{4-}$ $Z_AZ_B = -6$

Để kiểm tra hệ thức (24.9) trên hình 24.1, trình bày đồ thị $\lg k_r$ phụ thuộc $I^{1/2}$ đối với một số phản ứng xảy ra trong môi trường nước. Độ dốc của các đường biểu diễn trùng với giá trị $1,02Z_AZ_B$ trong biểu thức (24.9). Như vậy sự phù hợp giữa lí thuyết và thực nghiệm ở đây là thỏa mãn.

Hệ thức (24.9) cũng được thể nghiệm đối với nhiều phản ứng ion khác. Một vài sự sai lệch quan sát thấy chủ yếu đối với những dung dịch đậm đặc không tuân theo định luật giới hạn Debye – Huckel. Trong những trường hợp đó các kết quả có thể được giải thích bằng quan niệm hình thành cặp ion trong dung dịch đậm đặc. Sự liên hợp ion có thể ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng bằng nhiều cách, trong đó cần lưu ý hai hệ quả : 1) nó có thể làm giảm lực ion của dung dịch ; 2) làm giảm nồng độ của một hoặc cả hai ion tham gia phản ứng. Kết quả là tương tác tĩnh điện trong dung dịch thay đổi và tốc độ phản ứng cũng thay đổi.

Ảnh hưởng của lực ion đến hằng số tốc độ phản ứng thể hiện qua hệ thức (24.8) được gọi là *hiệu ứng muối sơ cấp*. Ở đây lực ion ảnh hưởng đến hằng số tốc độ phản ứng bằng cách làm thay đổi hệ số hoạt độ của các ion tham gia phản ứng.

Ngoài ra lực ion cũng có thể ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng bằng cách làm thay đổi nồng độ của ion tham gia phản ứng. Ví dụ ion A^- là gốc của một axit yếu HA tham gia phản ứng. Ở trong dung dịch HA phân li thành H^+ và A^- với hằng số phân li.

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{AH}} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{a_{AH}} \approx \frac{C_A^2 - \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{a_{AH}}$$

suy ra

$$C_A \approx \sqrt{\frac{K_a \cdot a_{AH}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}}$$

Khi tăng lực ion, theo biểu thức (24.4) γ_{H^+} và γ_{A^-} giảm, khiến cho C_{A^-} tăng lên. Vì A^- tham gia phản ứng nên nếu nồng độ của nó tăng thì tốc độ phản ứng cũng tăng.

Sự thay đổi nồng độ ion tham gia phản ứng và tốc độ phản ứng do kết quả của sự thay đổi lực ion trong dung dịch được gọi là *hiệu ứng muối thứ cấp*.

§25. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH

Trong phản ứng hóa học có sự đứt và hình thành các liên kết. Tùy theo cách đứt và hình thành các liên kết ta có thể phân loại các phản ứng theo 3 cơ chế chủ yếu : phản ứng phân tử, phản ứng đồng li và phản ứng dị li.

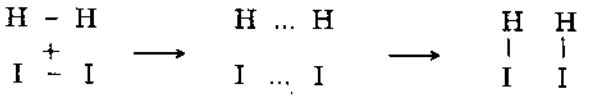
25.1. Cơ chế phân tử

Theo *cơ chế phân tử*, một hay nhiều phân tử tham gia phản ứng trong một giai đoạn cơ bản để tạo thành sản phẩm, không qua giai đoạn trung gian hình thành ion hay gốc tự do.

Trong phản ứng phân tử ít nhất có sự đứt 2 liên kết và hình thành 2 liên kết mới, vì nếu không thì sản phẩm phản ứng sẽ là gốc tự do hoặc ion chứ không thể là phân tử (trừ trường hợp biến hóa đồng phân không gian).

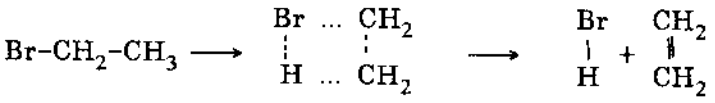
Phức hoạt động hình thành trong phản ứng phân tử thường là phức vòng 4 cạnh.

Ví dụ phản ứng $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$:



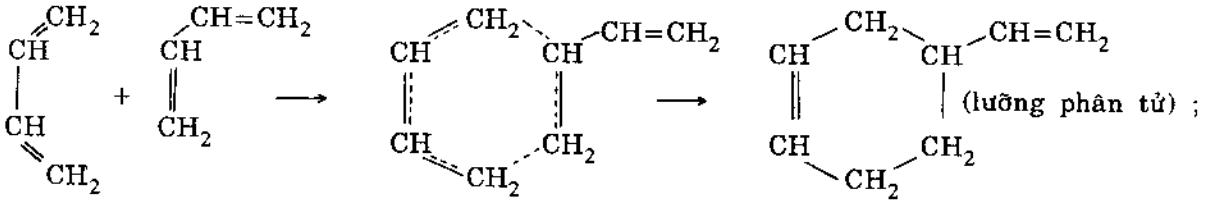
(lưỡng phân tử) ;

Phản ứng phân hủy etyl bromua :



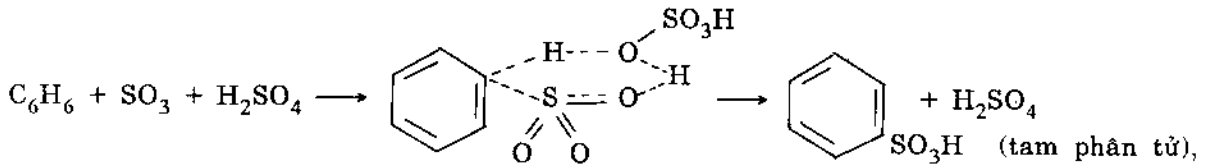
(đơn phân tử)

Trong một số trường hợp phản ứng đi qua phức vòng 6 cạnh, ví dụ phản ứng Diels-Alder :



(lưỡng phân tử) ;

Nhiều phản ứng trong dung dịch đi qua phức vòng 6 cạnh thường là tam phân tử, ví dụ phản ứng sunfo hóa hợp chất thơm bằng oleum :



(tam phân tử),

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân tử nói chung cao hơn so với phản ứng ion hay gốc tự do, trong đó phản ứng đi qua phức vòng 4 cạnh có năng lượng hoạt hóa cao hơn phản ứng đi qua phức vòng 6 cạnh.

25.2. Cơ chế đồng li

Theo *cơ chế đồng li*, phân tử phân li thành gốc tự do và gốc tự do tham gia phản ứng.

Gốc tự do có thể hình thành do sự phân hủy đơn phân tử, trong trường hợp đó hằng số tốc độ phân hủy $k = k_o\exp(-Q/RT)$, trong đó $k_o \approx 10^{13}.s^{-1}$, còn Q - năng lượng đứt liên kết.

Ví dụ đối với phản ứng :

$$C_6H_5CH_2 - CH_3 \longrightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3 \qquad Q = 63kcal/mol.$$

Gốc tự do cũng có thể hình thành do kết quả phản ứng lưỡng phân tử, ví dụ trong phản ứng giữa 2 phân tử hiđro peoxit :

$$R\text{-}O\text{-}OH + H\text{-}O\text{-}O\text{-}R \longrightarrow R\dot{O} + H_2O + \dot{O}\text{-}O\text{-}R$$

Trong trường hợp này phức hoạt động không có cấu trúc vòng, mà là phức thẳng hàng :

$$A\text{-}B + C\text{-}D \longrightarrow A\ldots B \ldots C \ldots D \longrightarrow \dot{A} + B\text{-}C + \dot{D},$$

Phản ứng đi qua phức thẳng hàng vì sự đến gần của 2 phân tử phản ứng theo trục phân tử ít bị cản trở và thuận lợi cho việc hình thành gốc tự do.

Các loại phản ứng có gốc tự do tham gia ta đã xét ở §11. Tương quan giữa năng lượng hoạt hóa và hiệu ứng nhiệt của phản ứng gốc tự do đã xét ở §5.

25.3. Cơ chế dị li

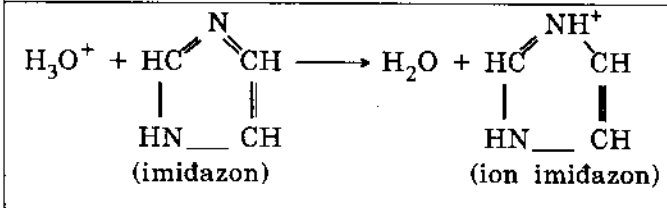
Loại cơ chế thứ ba là *cơ chế dị li* rất phổ biến trong dung dịch và là đối tượng chủ yếu khảo sát ở đây. Trong phản ứng dị li, phân tử phân li thành ion và ion tham gia phản ứng.

Độ phân cực của phân tử phản ứng và của dung dịch đóng vai trò quan trọng. Về ảnh hưởng của các yếu tố "bên ngoài" như áp suất, hằng số điện môi, lực ion đến tốc độ phản ứng ta đã xét trong các mục trên. Trong mục này ta chỉ đi sâu vào cơ chế điển hình : phản ứng di chuyển proton, phản ứng di chuyển electron và phản ứng thế. Phản ứng xúc tác trong dung dịch theo cơ chế dị li sẽ được khảo sát ở chương sau.

25.3.1. Phản ứng di chuyển proton

Phản ứng di chuyển proton trong dung dịch xảy ra rất nhanh, nên tốc độ của nó không thể đo bằng phương pháp thông thường mà phải dùng những phương pháp đặc biệt, ví dụ phương pháp hồi phục cân bằng (xem §6). Một số kết quả xác định hằng số tốc độ di chuyển proton với sự tham gia của ion H_3O^+ và OH^- được dẫn ra ở bảng 25.1.

Bảng 25.1. ***Hằng số tốc độ phản ứng di chuyển proton với sự tham gia của H_3O^+ và OH^- (25°C)***

Phản ứng	k,l/ mol.s
$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$	$1{,}5.10^{11}$
$H_3O^+ + SH^- \rightarrow H_2O + H_2S$	$7{,}5.10^{10}$
$H_3O^+ + F^- \rightarrow H_2O + HF$	1.10^{11}
$H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2O + HSO_4^-$	1.10^{11}
$H_3O^+ + HOCOO^- \rightarrow H_2O + H_2CO_3$	$4{,}7.10^{10}$
$H_3O^+ + CH_3COO^- \rightarrow H_2O + CH_3COOH$	$4{,}5.10^{10}$
 (imiđazon) (ion imiđazon)	$1{,}5.10^{10}$
$OH^- + NH_4^+ \rightarrow H_2O + NH_3$	$3{,}3.10^{10}$
$OH^- + CH_3NH_3^+ \rightarrow H_2O + CH_3NH_2$	$3{,}7.10^{10}$
OH^- + ion imiđazoni → H_2O + imiđazoni	$2{,}3.10^{10}$
$OH^- + HOCOO^- \rightarrow H_2O + CO_3^{2-}$	7.10^9

Nhìn vào bảng trên ta thấy hằng số tốc độ k có giá trị xấp xỉ thừa số va chạm trong dung dịch ($\backsim 10^{10}$l/mol.s), điều này cho phép kết luận tốc độ phản ứng bị khống chế bởi yếu tố khuếch tán.

25.3.2. Phản ứng di chuyển electron

Ví dụ xét phản ứng trao đổi Fe^{2+} và Fe^{3+} trong dung dịch :

$$Fe^{*II} + Fe^{III} \rightarrow Fe^{*III} + Fe^{II}$$

(để dễ phân biệt, nguyên tử Fe^{II} được đánh dấu sao), câu hỏi đặt ra là electron di chuyển như thế nào ? Đây là vấn đề rất khó, kết quả nghiên cứu chưa đạt được nhiều nên chỉ có thể nêu những nét khái quát.

Như một tiểu phân phản ứng, electron có đặc điểm là nó có thể di chuyển giữa các hạt theo hiệu ứng hầm, không cần trèo qua hàng rào năng lượng. Vì có khối lượng bé nên nó rất linh động, tốc độ chuyển động nhiệt khoảng 5. 10^6 cm/s, để vượt khoảng cách 10Å chỉ cần 2.10^{-14} s. Trong khoảng thời gian ngắn đó, các ion hoặc phân tử (ví dụ Fe^{2+}, Ce^{4+}, H_2O v. v...) với tốc độ chuyển động nhiệt $\approx$ 3. 10^4 cm/s, chỉ kịp thay đổi vị trí không quá 0,1Å, như vậy nguyên lí Frank - Condon ở đây không bị vi phạm.

Tuy nhiên các ion trong dung dịch tồn tại ở dạng sonvat hóa, nên trong phản ứng electron cần vượt qua lớp vỏ hàng rào sonvat đó. Vì thế để thỏa mãn nguyên lí Frank-Condon, electron không thể đi xa được mà chỉ có thể đi gần, từ ion này sang ion kia, ví dụ Fe^{II} đến Fe^{III} khi các ion đó đến gần nhau, tuy nhiên điều này lại làm tăng sức đẩy tĩnh điện giữa các ion làm cho tốc độ phản ứng chậm đi.

Vì những lí do trên, sự chuyển dời electron trong phản ứng ít khi thực hiện trực tiếp, mà gián tiếp, theo cơ chế bắc cầu. Cầu nối có thể là một ion trong hệ, hoặc một ion khác thêm vào hệ đóng vai trò chất xúc tác.

Ví dụ đối với phản ứng giữa Fe^{II} và Fe^{III} người ta thấy tốc độ phản ứng tăng khi có mặt axit sunfuric, do đó có thể giả thiết phản ứng đi qua phức bắc cầu như sau :

$$Fe^{*II} + Fe^{III} \xrightarrow{H_2SO_4, H_2O} [(H_2O)_5 - Fe^{*II} - OSO_3 \ldots H \ldots O_3SO - Fe^{III} - (H_2O)_5]^{2+} \rightarrow$$

$$\rightarrow [(H_2O)_5 Fe^{*III} OSO_3]^+ + [HO_3SOFe^{II}(H_2O)_5]^+$$

Theo sơ đồ này electron chuyển từ trái sang phải nhờ proton.

Ví dụ trên có tính chất minh họa nhưng không có hiệu lực chứng minh.

Ví dụ dưới đây chứng minh cho sự hình thành phức bắc cầu.

Trong phản ứng $[(NH_3)_5 Co^{III} Cl]^{2+} + Cr^{2+} \rightarrow 5NH_3 + Co^{2+} + [Cr^{III} Cl]^{2+}$ hình thành ion $[Cr^{III}Cl]^{2+}$ nhưng ion này không hình thành khi cho ion Cr^{3+} tác dụng trực tiếp với Cl^-.

Điều này chỉ có thể xảy ra nếu phản ứng đi qua phức trung gian, trong đó ion Cl^- là cầu nối giữa Co^{III} và Cr^{2+}, nghĩa là phức hoạt động có dạng bắc cầu :

$$[(NH_3)_5Co^{III} \ldots Cl^- \ldots Cr^{III} (H_2O)_5]^{4+}$$

Khi chuyển từ trái sang phải, ion Cl^- đã nhường electron cho Co^{III} và lấy electron của Cr^{II}

Hằng số tốc độ phản ứng di chuyển electron giữa Fe^{2+} và các phức khác nhau của Fe^{3+} được nêu ra ở bảng 25.2

Bảng 25.2. *Hằng số tốc độ phản ứng di chuyển electron giữa ion Fe^{2+} và các phức khác nhau của ion Fe^{3+} ở 0^oC*

Ion phức Fe^{3+}	k, l/mol.s	ion phức Fe^{3+}	k, l/mol.s
Fe^{3+} (nước)	0,87	FeF^{2+}	9,7
$Fe(OH)^{2+}$	1,103	FeF_2^+	2,5
$FeCl^{2+}$	9,7	FeF_3	0,5
$FeCl_2^+$	15		

Nhìn vào bảng 25.2 ta thấy tốc độ phản ứng di chuyển electron chậm hơn nhiều so với phản ứng di chuyển proton (bảng 25.1)

25.3.3. Phản ứng thế

Phản ứng thế có thể biểu diễn bởi các sơ đồ :

$$X + Y - Z \rightarrow X - Y + Z ;$$

Ở trong dung dịch những phản ứng đó thường xảy ra theo cơ chế dị li. Tùy theo bản chất của tác nhân tấn công X mà phản ứng thế có thể chia thành hai loại : *thế ái nhân* và *thế ái electron*. Nếu X là chất cho cặp electron thì nó được gọi là tác nhân ái nhân, phản ứng tương ứng được gọi là phản ứng thế ái nhân (nucleophin). Ngược lại nếu X là chất nhận cặp electron thì nó được gọi là tác phân ái eletron, phản ứng tương ứng được gọi là phản ứng thế ái electron (electrophin).

Ví dụ các ion OH^-, Cl^-, I^- , CNS^- v.v... là các tác nhân ái nhân, còn NO_2^+ là tác nhân ái điện tử.

Phản ứng thế ái nhân có thể xảy ra theo quy luật động học bậc một hoặc bậc hai.

Trong trường hợp đầu (bậc một) phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn :

a) $YZ \rightarrow Y^+ + Z^-$ (chậm)

b) $Y^+ + X^- \rightarrow XY$ (nhanh)

trong đó a) là giai đoạn chậm quyết định tốc độ chung của quá trình. Vì a) là phản ứng bậc một nên quá trình cũng tuân theo quy luật bậc một. Phản ứng thế ái nhân bậc một được kí hiệu là S_N1 (Substitution nucleofilic, bậc một).

Ví dụ về phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 là phản ứng thủy phân kiềm *t*-butyl clorua :

$$(CH_3)_3C - Cl \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^-$$

$$(CH_3)_3C^+ + OH^- \rightarrow (CH_3)_3COH$$

Trong ví dụ này, ở giai đoạn đầu hình thành ion $(CH_3)_3C^+$ trong đó cacbon tích điện dương. Những ion tương tự có công thức chung $(R_1)(R_2)(R_3)C^+$ được gọi là ion cacboni.

Trường hợp thứ hai là phản ứng thế ái nhân bậc hai, kí hiệu S_{N2}, xảy ra trong một giai đoạn, có thể biểu diễn bởi sơ đồ :

$$X^- + YZ \rightarrow XY + Z^-$$

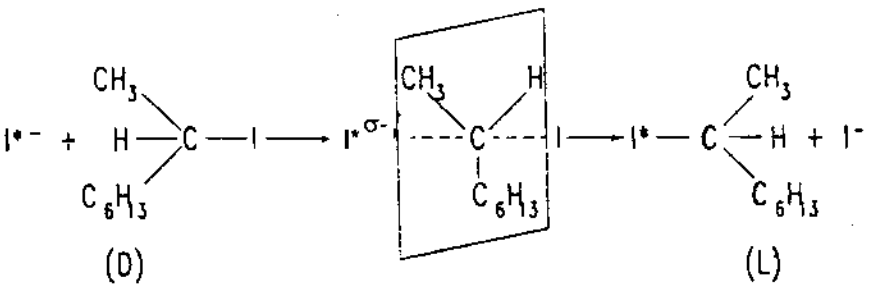
trong đó ion bị thay thế Z^- là ion âm.

Ví dụ về loại này là phản ứng thủy phân kiềm ankyl clorua :

$$OH^- + RCl \rightarrow ROH + Cl^-.$$

Phân tử dung môi cũng có thể đóng vai trò tác nhân X, trong trường hợp đó đầu âm của lưỡng cực (phân tử dung môi phân cực) sẽ tấn công vào phân tử YZ. Trường hợp X là phân tử dung môi thì phản ứng được gọi là *son phân* (phân hủy sonvat) mà thủy phân là trường hợp riêng khi dung môi là nước.

Đặc điểm của phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 là tác nhân X tấn công từ phía đối diện với ion Y bị thay thế qua nguyên tử cacbon. Ví dụ phản ứng trao đổi đồng vị giữa 2 – octyl iođua và ion I^{*-} (đánh dấu sao) xảy ra theo sơ đồ sau (hình 25.1).

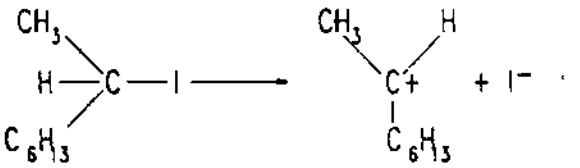


Hình 25.1.
Phản ứng thế ở nguyên tử cacbon no.

Vì nguyên tử cacbon ở đây là không đối xứng nên 2-octyl iođua chuyển từ dạng đồng phân D sang dạng L. Phản ứng tương tự được gọi là phép nghịch đảo Valden.

Chính dựa vào sự nghịch đảo này người ta có thể phân biệt 2 cơ chế S_N2 và S_N1.

Thực vậy, nếu phản ứng trên xảy ra theo cơ chế S_N1 thì ở giai đoạn một 2-octyl iođua sẽ phân li thành I^- và ion cacboni có cấu trúc phẳng (hình 25.2).



Hình 25.2.
Trường hợp 2 – octyl iođua phân li thành ion cacboni phẳng.

Sang giai đoạn hai, ion I^{*-} (đánh dấu) có thể tấn công vào cacbon từ 2 phía của mặt phẳng với xác suất ngang nhau, kết quả sẽ thu được một hỗn hợp raxemic các đồng phân quang học D và L.

Như vậy việc nhận được trong sản phẩm loại đồng phân (L) chứng minh rằng phản ứng khảo sát đã xảy ra theo cơ chế S_N2. Năng lượng hoạt hóa và thừa số trước hàm mũ của một số phản ứng thế ái nhân được nêu ra ở bảng 25.3.

Ví dụ về phản ứng thế ái electron là các phản ứng thế trong nhân thơm. Phản ứng được nghiên cứu đầy đủ nhất là phản ứng nitro hóa. Tác nhân ái electron trong trường hợp này là ion nitroni NO_2^+ hình thành trong hỗn hợp axit sunfuric và nitric theo phản ứng tổng cộng :

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

Khi tấn công vào phân tử chất thơm, ion NO_2^+ thay thế proton trong nhân thơm :

$$Ar - H + NO_2^+ \longrightarrow \overset{H^+}{\underset{NO_2}{Ar}} \longrightarrow ArNO_2 + H^+$$

Phản ứng thế ái electron trong nhân thơm là một trong những lớp phản ứng quan trọng của hóa hữu cơ. Tuy nhiên việc nghiên cứu hằng số tốc độ các giai đoạn cơ bản của phản ứng này gặp nhiều khó khăn, vì một trong những tiểu phân phản ứng là sản phẩm trung gian, nhiều khi chỉ được giả thiết (ở đây là NO_2^+) và nồng độ của nó không được biết. Khi nghiên cứu động học chỉ có thể đo được tốc độ chung của quá trình, vì vậy các số liệu về năng lượng hoạt hóa, thừa số định hướng của các giai đoạn cơ bản trong phản ứng thế ái electron không tìm thấy.

Bảng 25.3. ***Năng lượng hoạt hóa và thừa số trước hàm mũ của một số phản ứng thế ái nhân***

Phản ứng	Dung môi	E, kcal/mol	k, l/mol.s
$C_2H_5Br + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + Br^-$	CH_3OH	21,4	$4,3.10^{11}$
$CH_2(OH)CH_2Cl + OH^- \rightarrow CH_2(OH)CH_2OH + Cl^-$	H_2O	19,7	$1,3.10^{10}$
$CH_2ClCOOH + OH^- \rightarrow CH_2(OH)COOH + Cl^-$	H_2O	25,8	$4,5.10^{11}$
$CH_2ICOOH + Cl^- \rightarrow CH_2ClCOOH + I^-$	H_2O	22,8	$2,6.10^{11}$
$CH_2ClCOOH + I^- \rightarrow CH_2ICOOH + Cl^-$	H_2O	19,7	$1,4.10^{11}$
$CH_2ICOOH + SCN^- \rightarrow CH_2(SCN)COOH + I^-$	H_2O	18,2	4.10^{10}
$CH_3I + C_2H_5O^- \rightarrow CH_3OC_2H_5 + I^-$	C_2H_5OH	19,5	$1,9.10^{11}$
$C_2H_5I + C_2H_5O^- \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + I^-$	C_2H_5OH	20,6	$2,2.10^{11}$
$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I \rightarrow [C_6H_5N(CH_3)_3]^+ + I^-$	rượu benzyl	14,4	$8,5.10^6$
$C_5H_5N + CH_3I \rightarrow [C_5H_5NCH_3]^+ + I^-$	$C_2H_2Cl_4$	13,2	$9,5.10^5$
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4N^+ + Br^-$	axeton	11,7	9.10^3
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4N^+ + Br^-$	benzen	11,2	3.10^2

§26. QUAN HỆ GIỮA CẤU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG. HỆ THỨC TUYẾN TÍNH CỦA BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG TỰ DO

Từ lâu lí thuyết hóa học hữu cơ dựa trên nguyên tắc định tính và kinh nghiệm sau đây : Các hợp chất có cấu trúc tương tự thì phản ứng tương tự, còn sự biến đổi tương tự trong cấu trúc dẫn đến sự biến đổi tương tự trong khả năng phản ứng.

Một trong những biểu hiện của nguyên tắc trên về mặt định lượng là nguyên lí về sự phụ thuộc tuyến tính của biến thiên năng lượng tự do.

Theo nguyên lí này, nếu xem phân tử như tập hợp của nhóm phản ứng X và nhóm thế R mà giữa chúng không có tương tác mạnh đặc thù thì :

1) Đối với bất kì phản ứng nào đụng đến X, biến thiên năng lượng tự do hoạt hóa ΔG^* gây ra do sự thay đổi R phụ thuộc tuyến tính vào biến thiên năng lượng tự do ΔG^o của chính phản ứng đó.

2) Đối với những phản ứng của các phân tử RX_1, RX_2 ... thì khi R thay đổi biến thiên ΔG_1^* và ΔG_1^o của phản ứng đụng đến X_1 cũng phụ thuộc tuyến tính với các đại lượng tương tự của phản ứng đụng đến X_2 ...

Về mặt toán học, nếu dùng kí hiệu δ_R để chỉ sự thay đổi gây ra bởi nhóm thế R thì các quy luật trên có thể viết dưới dạng các phương trình :

$$\delta_R \Delta G_1^* = a_1 \delta_R \Delta G_1^o \qquad (26.1)$$

và

$$\delta_R \Delta G_1^o = b_{12} \delta_R \Delta G_2^* = a_2 b_{12} \delta_R \Delta G_2^o \qquad (26.2)$$

trong đó ΔG_1^* và ΔG_1^o gắn với phản ứng 1, còn ΔG_2^* và ΔG_2^o gắn với phản ứng 2.

Các đại lượng a_1, a_2, b_{12} là các hệ số tỉ lệ không phụ thuộc R mà chỉ phụ thuộc vào phản ứng khảo sát.

Từ (26.1) và (26.2) ta có thể viết biểu thức tương tự đối với hằng số tốc độ k_{R1} và hằng số cân bằng K :

$$\delta_R \lg k_{r1} = a_1 \delta_R \lg K_1 \qquad (26.3)$$

và

$$\delta_R \lg k_{r1} = b_{12} \delta_R \lg k_{r2} = a_2 b_{12} \delta_R \lg K_2 \qquad (26.4)$$

trong đó k_{r1} và k_{r2} – hằng số tốc độ phản ứng 1 và 2, còn K_1 và K_2 – hằng số cân bằng các phản ứng đó.

Hiện nay việc chứng minh bằng lí thuyết các hệ thức (26.1) – (26.4) còn gặp nhiều khó khăn, tuy nhiên có một số quy luật thực nghiệm phù hợp các hệ thức đó. Đó là các phương trình Polanyi – Semenov áp dụng cho một số phản ứng gốc tự do, phương trình Hammet và phương trình Taft áp dụng cho một số phản ứng ion và phương trình Bronsted áp dụng cho các phản ứng xúc tác axit bazơ

Sau đây ta sẽ khảo sát 3 phương trình đầu, còn phương trình Bronsted sẽ được khảo sát ở chương sau.

26.1. Phương trình Polanyi – Semenov

Như đã trình bày ở tiết §5 đối với phản ứng thế gốc tự do

$$\dot{A} + BC \longrightarrow AB + \dot{C}$$

Năng lượng hoạt hóa E biến đổi tuyến tính với hiệu ứng nhiệt phản ứng Q theo phương trình Polanyi - Semenov

$$E = A - \alpha Q \tag{26.5}$$

Có thể chứng minh phương trình (26.5) là hệ quả hệ thức (26.3).

Thực vậy, ta có

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} . e^{-\Delta H^*/RT}$$

và

$$K = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{\Delta S^*/R} . e^{-\Delta H^o/RT}$$

Ở nhiệt độ không đổi $\ln k_r = \text{const} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT}$

và

$$\ln K = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT}$$

Thay $\ln k_r$ và $\ln K$ vào (26.3) ta có :

$$\delta_R \left(\frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \right) = a\delta_R \left(\frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \right) \tag{26.6}$$

Vì entropi và entanpi là những biến số độc lập, từ (26.6) suy ra.

$$\delta_R . \Delta S^* = a\delta_R . \Delta S^o \tag{26.7}$$

và

$$\delta_R . \Delta H^* = a\delta_R . \Delta H^o \tag{26.8}$$

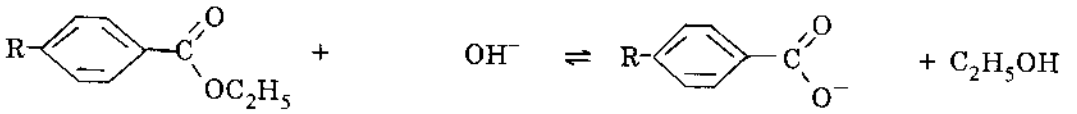
Thay $\Delta H^* = E$ và $\Delta H^o = -Q$ vào (26.8) ta được $\delta_R E = -a\delta_R Q$

hoặc cũng vậy : $E = -aQ + \text{const}$ (26.9)

Đó chính là hệ thức (26.5) ở trên. Việc kiểm tra phương trình (26.5) bằng thực nghiệm đã được trình bày ở §5. (hình 5.4)

26.2. Phương trình Hammett

Nhóm thế có ảnh hưởng đến khả năng phản ứng là hiện tượng quen thuộc trong hóa hữu cơ. Ví dụ xét phản ứng thủy phân kiềm este của axit benzoic chứa nhóm thế R ở vị trí para :



Nếu R là nhóm NO_2 thì tốc độ phản ứng sẽ tăng, còn nếu R là nhóm NH_2 thì tốc độ phản ứng sẽ giảm so với trường hợp phân tử không chứa nhóm thế, nguyên nhân được giải thích bằng hình (26.1).

Để mô tả ảnh hưởng của các thế đến khả năng phản ứng của các dẫn xuất khác nhau của benzen (nhóm thế ở vị trí meta hoặc para) Hammett đã đưa ra các hệ thức sau đây :

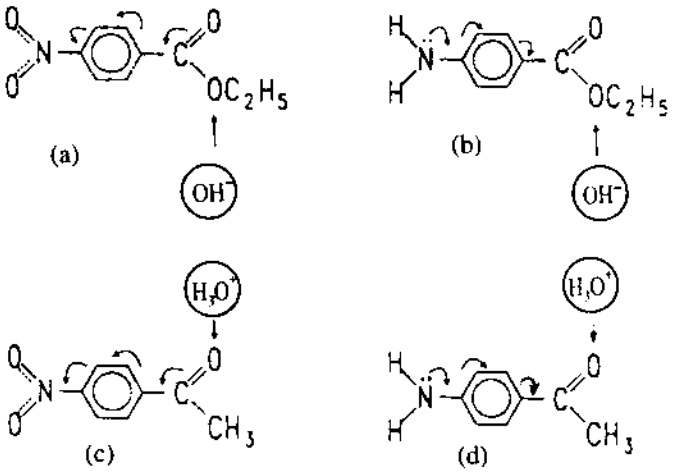
$$\lg k_{ij} - \lg k_{oj} = \rho_j \sigma_i \tag{26.10}$$

và

$$\lg K_{ij} - \lg K_{oj} = \rho_j \sigma_i \tag{26.11}$$

trong đó k_{ij} và K_{ij} tương ứng là hằng số tốc độ và hằng số cân bằng của các phản ứng j khác nhau dụng đến mạch nhánh khi có mặt các nhóm thế i khác nhau trong

vòng bezen. Kí hiệu i = 0 là trường hợp không có nhóm thế (R = H), đại lượng σ_i chỉ phụ thuộc bản chất và vị trí nhóm thế, không phụ thuộc vào phản ứng, được gọi là hằng số nhóm thế còn đại lượng ρ_j đặc trưng cho từng phản ứng khảo sát, không phụ thuộc nhóm thế được gọi là hằng số phản ứng. Từ sự suy luận chung, ta chỉ có thể nói rằng hiệu $lgk_{ij} - lgk_{oj}$ hoặc $lgK_{ij} - lgK_{oj}$ là một hàm f_{ij} nào đó phụ thuộc cả nhóm thế lẫn phản ứng.



Hình 26.1.

a) Nhóm NO_2 hút electron, tạo điều kiện thuận lợi cho việc tấn công của OH^-.

b) Nhóm NH_2 đẩy electron, gây khó khăn cho việc tấn công của ion OH^-.

c) Nhóm NO_2 hút electron, gây khó khăn cho sự tấn công của ion H_3O^+.

d) Nhóm NH_2 đẩy electron, tạo thuận lợi cho sự tấn công của ion H_3O^+.

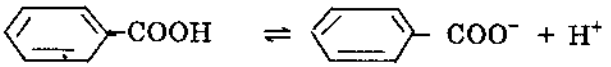
Phương trình Hammett chỉ ra rằng f_{ij} là tích của hai hàm số σ_i và ρ_j độc lập với nhau.

Cách kiểm tra bằng thực nghiệm các phương trình (26.10) và (26.11) như sau.

Chọn một phản ứng j = m nào đó làm chuẩn và quy ước $\rho_m = 1$, rồi từ các thí nghiệm với các phân tử chứa các nhóm thế khác nhau ta xác định σ_i theo biểu thức :

$$\sigma_i = \frac{\lg k_{im}}{k_{om}} = \frac{\lg K_{im}}{K_{om}}$$

Trong thực tế Hammett đã chọn phản ứng phân hủy axit benzoic



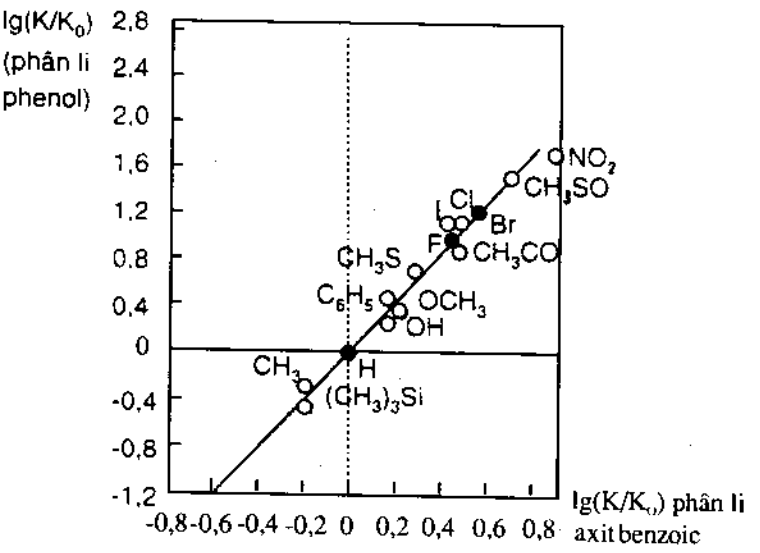
làm chuẩn vì hằng số phân li của nó có thể xác định chính xác, do đó nếu bỏ qua chỉ số m trong hằng số cân bằng ta có :

$$\sigma_i = lgK_i - lgK_o$$

trong đó K_o và K_i là hằng số phân li của axit benzoic không chứa và có chứa nhóm thế i.

Sau đó xây dựng đồ thị, ở trục tung ghi các giá trị $\lg \frac{k_{ij}}{k_{oj}}$ của phản ứng j, còn ở trục hoành ghi giá trị σ_i xác định được ở trên. Theo phương trình Hammett đường biểu diễn phải là đường thẳng mà độ dốc là ρ_j đặc trưng cho phản ứng j. Đối với các phản ứng j khác nhau, ρ_j nhận những giá trị âm hoặc dương khác nhau.

Để minh họa, trên hình 26.2 trình bày đồ thị lg $\frac{K_i}{K_o}$ đối với sự phân li phenol phụ thuộc lg $\frac{K_i}{K_o}$ đối với sự phân li axit benzoic cũng chứa nhóm thế giống nhau ở vị trí meta trong vòng benzen. Đường biểu diễn là đường thẳng đi qua gốc tọa độ, mỗi điểm thực nghiệm ứng với một nhóm thế ghi trên đồ thị mà giá trị σ_i của nó là điểm chiếu xuống trục hoành. Độ dốc của đường biểu diễn bằng 2,113 ; đó chính là giá trị ρ của phản ứng phân li phenol trong nước. Bằng cách này có thể xác định các giá trị ρ_j của các phản ứng khác nhau. Một số giá trị σ_i và ρ_j của các nhóm thế khác nhau và phản ứng khác nhau được dẫn ra ở bảng 26.1 và 26.2.



Hình 26.2.
Đối chiếu hằng số phân li của phenol và axit benzoic cùng chứa nhóm thế giống nhau ở vị trí meta trong vòng benzen (môi trường nước 25°C)

Bảng 26.1. ***Một vài hằng số nhóm thế*** (σ_i)

Nhóm thế	σ_i	
	Meta	para
CH_3	-0,069	-0,170
OCH_3	0,115	-0,268
OH	0,121	-0,37
OC_6H_5	0,252	-0,320
F	0,337	0,062
I	0,352	0,18
Cl	0,373	0,227
$COCH_3$	0,376	0,502
Br	0,391	0,232
CN	0,56	0,660
NO_2	0,710	0,778

Bảng 26.2. Một vài hằng số phản ứng (ρ_j)

Phản ứng	ρ_i
Phân li axit benzoic trong H_2O (cân bằng)	1,000
Phân li phenol trong H_2O (cân bằng)	2,113
Thủy phân metylbenzoat bằng kiềm trong axeton 60% (tốc độ)	2,460
Thủy phân etylbenzoat bằng axit trong etanol 60% (tốc độ)	0,144
Benzoil hóa amin thơm trong benzen (tốc độ)	-2,781

Có thể nhận thấy rằng nhóm thế có giá trị σ_i dương hút electron mạnh hơn so với hiđro, còn nhóm thế có σ_i âm đẩy electron mạnh hơn so với hiđro. Phản ứng có giá trị ρ_j dương có đặc điểm là mật độ electron ở tâm phản ứng giảm, còn phản ứng có ρ_j âm thì ngược lại, mật độ electron ở tâm phản ứng tăng.

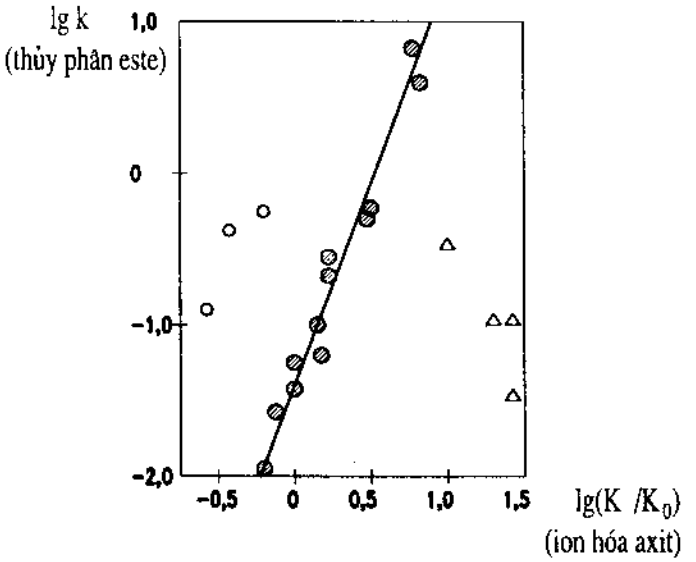
Phương trình Hammett tỏ ra phù hợp với độ chính xác cao đối với nhiều phản ứng dị li (son phân, ankyl hóa, oxi hóa, este hóa v.v...) xảy ra trong mạch nhánh của vòng benzen chứa nhóm thế ở vị meta và para.

Tuy nhiên phương trình này bị sai lệch khi áp dụng cho các trường hợp sau :

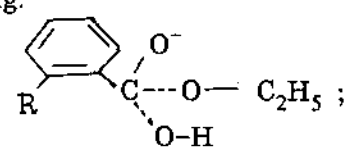
a) Phản ứng của các dẫn xuất của benzen chứa nhóm thế ở vị trí ortho.

b) Phản ứng của hiđrocacbon mạch thẳng và một số phản ứng khác. Một vài trường hợp sai lệch khỏi phương trình Hammett có thể thấy rõ trên hình 26.3.

Nguyên nhân của sự sai lệch khi nhóm thế ở vị trí ortho như sau. Ở vị trí ortho nhóm thế này nằm ngay cạnh tâm phản ứng, do đó gây ra hiệu ứng không gian. Vai trò của hiệu ứng không gian khác nhau trong các trường hợp khác nhau. Ví dụ đối với phản ứng thủy phân este của axit benzoic, sự có mặt của nhóm thế ở vị trí ortho sẽ cản trở sự tấn công của ion OH^- để hình thành phức hoạt động.

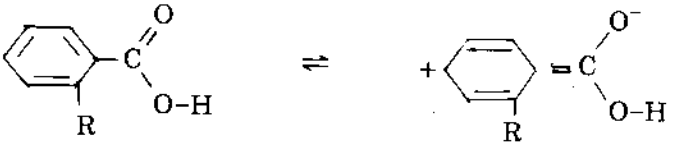


Hình 26.3.
Đối chiếu hằng số ion hóa (lgK_i/K_o) của các axit cacboxylic với hằng số tốc độ (lgk_i) thủy phân este của các axit đó.
● Axit benzoic chứa nhóm thế meta và para ;
Δ Axit benzoic chứa nhóm thế ortho ;
o Các axit mạch thẳng.
(K_o- hằng số ion hóa của axit benzoic không chứa nhóm thế).



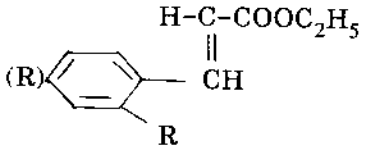
(I)

do đó tốc độ phản ứng thấp hơn so với trường hợp nhóm thế ở vị trí meta hoặc para. Ngược lại trong phản ứng phân li axit benzoic, hằng số phân li của dẫn xuất thế ortho lại lớn hơn so với trường hợp thế meta hoặc para, đó là vì phân tử có nhóm thế ở vị trí ortho bị vướng không thể nằm cùng một mặt phẳng làm cho hiệu ứng liên hợp (II) bị cản trở.



(II)

Vì vậy dẫn xuất chứa nhóm thế ở vị trí ortho có năng lượng cao hơn, kém bền hơn, nên dễ phân li hơn so với dẫn xuất thế ở meta hoặc para mà ở đó hiệu ứng liên hợp dễ dàng xảy ra. Nếu hiệu ứng không gian chỉ thể hiện khi nhóm thế ở gần tâm phản ứng thì trong trường hợp nhóm thế ở xa tâm phản ứng, hiệu ứng không gian sẽ giảm. Ví dụ tốc độ thủy phân este của axit β - phenylacrilic (công thức III) hầu như không thay đổi khi nhóm thế nằm ở vị trí ortho hoặc para của vòng benzen :



(III)

Để tiện so sánh, ở bảng 26.3 đưa ra tỉ số K_i/K_o hoặc k_i/k_o của các phản ứng vừa xét, khi nhóm thế ở vị trí ortho và para (K_o và k_o là hằng số cân bằng và hằng số tốc độ của hợp chất không chứa nhóm thế).

Bảng 26.3. ***Tỉ số K_i/K_o hoặc k_i/k_o của một số phản ứng khi nhóm thế ở vị trí ortho hoặc para.***

Nhóm thế	Phân li axit benzoic (II)	Thủy phân kiềm etyl benzoat (I)	Thủy phân kiềm este etylic của axit β - phenyl acrilic (III)
p-CH_3	0,68	0,47	0,71
o-CH_3	1,96	0,124	-
p-Cl	1,67	4,32	2,03
o-Cl	18,2	1,91	1,99
p-NO_2	6,00	104	9,8
o-NO_2	107	5,71	7,93

Đối với phản ứng của hiđrocacbon mạch thẳng sự không tuân theo phương trình Hammett có nguyên nhân khác. Trong các hợp chất mạch thẳng, nhóm thế ảnh hưởng đến mật độ electron trong phân tử qua hiệu ứng cảm ứng, còn trong các hợp chất thơm, bên cạnh hiệu ứng cảm ứng còn có hiệu ứng liên hợp. Hai hiệu này có thể cùng chiều hoặc ngược chiều tùy theo bản chất nhóm thế như trình bày ở bảng 26.4.

Bảng 26.4. *Hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng liên hợp của một số nhóm thế* [(a)]

Nhóm thế	Hiệu ứng cảm ứng	Hiệu ứng liên hợp	Nhóm thế	Hiệu ứng cảm ứng	Hiệu ứng liên hợp
CH_3, C_2H_5 ...	+	+	Cl	–	+
			Br	–	+
COO^-	+	0	I	–	+
O^-	+	+	OH	–	+
NR_3^+	–	0	OR	–	+
NO_2	–	–	COOH	–	–
F	–	+	COOR	–	–

(a) Dấu + chỉ sự đẩy electron, dấu – chỉ sự hút electron, dấu 0 chỉ không có hiệu ứng.

Chính vì vậy, phương trình Hammett mô tả ảnh hưởng của nhóm thế đến khả năng phản ứng của các dẫn xuất của benzen chịu tác động của hai hiệu ứng cảm ứng và liên hợp, không phản ánh đúng mối quan hệ đó trong các hợp chất mạch thẳng mà ở đó chỉ có mặt hiệu ứng cảm ứng. Trong trường hợp này Taft đưa ra một phương trình khác dạng tương tự như phương trình Hammett.

26.3. Phương trình Taft

Để mô tả ảnh hưởng của nhóm thế đến khả năng phản ứng của các hợp chất mạch thẳng, Taft đưa ra phương trình, về hình thức giống phương trình Hammett :

$$\lg k - \lg k_o = \rho_I \sigma_I \qquad (26.12)$$

và

$$\lg K - \lg K_o = \rho_I \sigma_I \qquad (26.13)$$

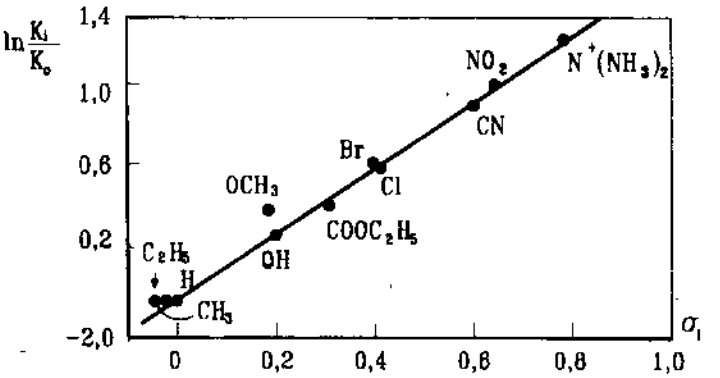
trong đó đại lượng $I = \rho_I \sigma_I$ đặc trưng cho hiệu ứng cảm ứng, I được giả thiết không phụ thuộc vào sự có mặt hay không có mặt của hiệu ứng liên hợp và hiệu ứng không gian, ρ_I – đại lượng chỉ phụ thuộc phản ứng được gọi là hằng số phản ứng, còn σ_I – đại lượng chỉ phụ thuộc nhóm thế được gọi là hằng số nhóm thế.

Giá trị σ_I đặc trưng cho nhóm thế X được xác định từ biểu thức :

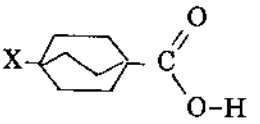
$$\sigma_I = 0{,}262 \lg \frac{K}{K_o} \qquad (26.14)$$

trong đó K_o – hằng số phân li của axit axetic, còn K – của axit XCH_2COOH trong nước ở 25°C.

Để làm ví dụ trên hình 26.4 trình bày đồ thị $\lg K/K_o - \sigma_I$ của phản ứng ion hóa axit 4 – X – bixyclo [2, 2, 2] octan – 1 – cacboxylic (IV) :



Hình 26.4.
Đồ thị $\lg(K/K_o) - \sigma_I$ của phản ứng ion hóa axit 4–X–bixyclo [2, 2, 2] octan–1–cacboxylic (IV)



(IV)

Việc các điểm nằm trên đường thẳng chứng tỏ phương trình Taft phù hợp khá tốt với thực nghiệm

Câu hỏi

1. Nêu những đặc điểm của phản ứng trong dung dịch.
2. Giải thích các phản ứng "chậm" , "bình thường" và "nhanh".
3. Xét ảnh hưởng của hằng số điện môi đến tốc độ phản ứng.
4. Hiệu ứng muối là gì ? Phân biệt hiệu ứng muối sơ cấp và thứ cấp.
5. Viết các hệ thức tuyến tính của biến thiên năng lượng tự do.
6. Ý nghĩa của hằng số nhóm thế và hằng số phản ứng trong phương trình Hammett.
7. So sánh phương trình Hammett và phương trình Taft.

Bài tập

1. Tốc độ có phản ứng sau đây sẽ thay đổi như thế nào khi tăng a) hằng số điện môi ; b) lực ion của dung dịch ; c) áp suất.

1) $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$

2) $Co(NH_3)_5Br^{2+} + NO_2^- \rightarrow Co(NH_3)_5NO_2^+ + Br^-$

3) $CH_3Br + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + H_3O^+ + Br^-$

4) $CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$

2. Hằng số tốc độ của phản ứng giữa các ion pesunfat và ion iot phụ thuộc vào lực ion như sau :

I, mol/l :	0,00245	0,00365	0,00445	0,00645	0,00845	0,01245
k,l/mol.s :	1,05	1,12	1,16	1,18	1,26	1,39

Hãy sử dụng phương trình (24.9) dựng đồ thị để xác định Z_A Z_B.

Chương VI

XÚC TÁC ĐỒNG THỂ

§27. CÁC KHÁI NIỆM CHUNG VỀ XÚC TÁC

27.1. Định nghĩa chất xúc tác

Nhiều quá trình mà bây giờ ta gọi là phản ứng xúc tác được biết từ lâu, ví dụ từ thời Trung cổ con người đã biết sản xuất ete bằng cách cho rượu tác dụng với axit sunfuric :

$$2ROH + H_2SO_4 \rightarrow ROR + H_2O + H_2SO_4 ;$$

sản xuất rượu và dấm bằng cách lên men tinh bột, v.v... Tuy nhiên chỉ đến đầu thế kỉ 19, cùng với sự thâm nhập vào hóa học các phương pháp định lượng người ta mới chú ý đến một đặc điểm chung của các quá trình này : đó là phản ứng chỉ xảy ra với sự có mặt của một chất không bị tiêu hao hoặc biến đổi hóa học trong quá trình.

Để chứng minh cho kết luận này, đặc biệt quan trọng là các phát minh của Kirchhoff về phản ứng đường hóa tinh bột dưới tác dụng của axit sunfuric (1809), phát minh của Thenard về phản ứng phân hủy H_2O_2 dưới tác dụng của MnO_2, Ag, Pt, Au, v.v... (1818), phát minh của Davy về phản ứng oxi hóa rượu thành axit axetic trên bề mặt platin (1820).

Thuật ngữ xúc tác được Berzelius đưa vào khoa học năm 1835 để chỉ hiện tượng phân li vật chất dưới tác dụng của những chất gọi là chất xúc tác.

Năm 1884 Ostwald đưa ra định nghĩa chất xúc tác là chất làm thay đổi tốc độ phản ứng hóa học nhưng không biến đổi trong phản ứng. Định nghĩa này không nêu được đầy đủ bản chất của hiện tượng xúc tác và không chặt chẽ. Điều này có thể thấy qua 2 ví dụ sau đây :

Ví dụ 1. Tốc độ của phản ứng giữa khí A và chất lỏng B có thể tăng lên khi cho A và B đi ngược chiều nhau qua một ống chứa đầy mảnh thủy tinh có tác dụng làm tăng diện tích tiếp xúc giữa hai pha. Thủy tinh đây không phải là chất xúc tác mặc dù sự có mặt của nó làm tăng tốc độ phản ứng.

Ví dụ 2. Tốc độ các phản ứng ion trong dung dịch có thể thay đổi khi thêm vào dung dịch một chất điện li bất kì (hiệu ứng muối). Chất điện li thêm vào ở đây không phải là chất xúc tác, nhưng nó làm thay đổi lực ion và ảnh hưởng tới tốc độ của phản ứng.

Chúng ta sẽ hiểu hiện tượng xúc tác là sự thay đổi tốc độ phản ứng hóa học bằng những chất gọi là chất xúc tác tham gia vào các giai đoạn trung gian của phản ứng theo cơ chế vòng (chu kì) nhưng sau phản ứng được bảo toàn về lượng và bản chất hóa học.

Định nghĩa vừa nêu thể hiện được những đặc điểm cơ bản của hiện tượng xúc tác.

1. Chất xúc tác làm thay đổi tốc độ phản ứng. Nếu làm tăng tốc độ phản ứng ta gọi là chất xúc tác dương, nếu làm giảm ta gọi là chất xúc tác âm. Trong thực tế người ta quan tâm chủ yếu đến chất xúc tác dương, vì vậy nếu không có ghi chú kèm theo thì chất xúc tác được hiểu là chất xúc tác dương. Chất xúc tác âm thường gặp trong các phản ứng dây chuyền, trong trường hợp này tiểu ban thuật ngữ của IUPAC đề nghị dùng khái niệm chất ức chế thay cho chất xúc tác âm.

2. Chất xúc tác tham gia phản ứng với tư cách là một chất phản ứng cùng với các chất phản ứng khác hình thành phức hoạt động, do đó chất xúc tác phải có ái lực hóa học với ít nhất là một chất phản ứng. Đây là một gợi ý quan trọng trong việc lựa chọn chất xúc tác đối với phản ứng cho sẵn.

3. Chất xúc tác tham gia phản ứng theo cơ chế vòng (chu kì) nghĩa là nó phải được phục hồi thường xuyên để kích những lượng mới chất phản ứng, do đó chỉ cần một lượng nhỏ chất xúc tác để kích thích một khối lượng lớn chất phản ứng. Ví dụ trên một đơn vị khối lượng chất xúc tác có thể hình thành 10^4 đơn vị khối lượng sản phẩm trong sản xuất axit sunfuric ; 10^3 - trong sản xuất anhidrit phtalic bằng cách oxi hóa naphtalen ; 10^6 - trong sản xuất axit nitric bằng cách oxi hóa amoniac. Cơ chế vòng trong hoạt động của chất xúc tác càng đặc trưng cho xúc tác enzim. Trong trường hợp này người ta dùng khái niệm số vòng quay N là số phân tử của chất phản ứng phản ứng trong một phút dưới tác dụng xúc tác của một phân tử enzim. Ví dụ đối với enzim catalaza trong phản ứng phân hủy H_2O_2 N = 5.10^6.

Từ đặc điểm này suy ra năng lượng liên kết giữa chất xúc tác và chất phản ứng phải có giá trị vừa phải, nếu quá bé có nghĩa là không có ái lực với chất phản ứng, nhưng nếu quá lớn thì chất xúc tác sẽ bị che phủ bằng một lớp chất phản ứng với liên kết bền vững, và chất xúc tác không còn khả năng hoạt động. Đây cũng là một gợi ý quan trọng trong việc lựa chọn chất xúc tác đối với một phản ứng cho sẵn.

4. Chất xúc tác không biến đổi hóa học trong quá trình phản ứng, yêu cầu này không loại trừ khả năng biến đổi về mặt vật lí của chất xúc tác. Ví dụ dưới tác dụng của nhiệt hoặc sự quá nóng cục bộ chất xúc tác có thể tái kết tinh, vón cục, dưới tác dụng cơ học chất xúc tác bị bào mòn nhất là trong lò tầng sôi v.v... Cũng không loại trừ khả năng trao đổi nguyên tử giữa chất xúc tác và chất phản ứng. Ví dụ trong phản ứng oxi hóa xúc tác có thể có sự trao đổi oxi giữa chất xúc tác là oxit kim loại với oxi của môi trường phản ứng.

Chỉ có bản chất hóa học của chất xúc tác là không thay đổi, và vì vậy chất xúc tác không có khả năng chuyển dịch cân bằng phản ứng. Điều này được chứng minh như sau :

Xét phản ứng giữa 2 chất A và B xảy ra khi không có (phương trình a) và có mặt (phương trình b) chất xúc tác K : $A + B \rightarrow C$ (a)

$$A + B + K \rightarrow C + K \quad \text{(b)}$$

Biến thiên thế đẳng áp trong 2 trường hợp này là :

(a) $\Delta G_a^o = G_c^o - G_a^o - G_b^o$

(b) $\Delta G_b^o = G_c^o + G_k^o - G_a^o - G_b^o - G_k^o = G_c^o - G_a^o - G_b^o$.

Như vậy $\Delta G_a^o = \Delta G_b^o$, có nghĩa là hằng số cân bằng K_{cb} được xác định từ biểu thức $RTlnK_{cb} = -\Delta G^o$ không phụ thuộc vào sự có mặt của chất xúc tác. Nói cách khác chất xúc tác không thể ảnh hưởng đến hằng số cân bằng, không thể dịch chuyển cân bằng. Điều này rất có ý nghĩa đối với việc lựa chọn chất xúc tác, không tồn tại một chất xúc tác có khả năng kích thích một phản ứng bị ngăn cấm bởi nhiệt động học. Công việc đầu tiên của người nghiên cứu là tiến hành các tính toán nhiệt động học để xem xét khả năng tự diễn biến của phản ứng trong vùng điều kiện cho sẵn về nhiệt độ, áp suất hoặc nồng độ. Việc tiếp theo mới là lựa chọn chất xúc tác cho phản ứng có khả năng xảy ra trong những điều kiện đã cho. Vai trò của chất xúc tác là làm tăng tốc độ phản ứng, tức tốc độ đạt tới cân bằng. Nếu phản ứng xảy ra ở gần trạng thái cân bằng thì chất xúc tác phải làm tăng tốc độ của phản ứng thuận và phản ứng nghịch một số lần như nhau. Đây cũng là một gợi ý trong việc lựa chọn chất xúc tác : một chất xúc tác tốt cho phản ứng thuận thì thường cũng là chất xúc tác tốt cho phản ứng ngược lại. Ví dụ platin là chất xúc tác cho phản ứng hiđro hoá thì đồng thời nó cũng là chất xúc tác tốt cho phản ứng đehiđro hóa.

27.2. Bản chất tác dụng của chất xúc tác

Trước khi xét bản chất tác dụng của chất xúc tác cần nói rõ thêm về cách thức phân bố năng lượng trong một hệ phản ứng.

Như ta biết, mọi phản ứng hóa học, xúc tác hoặc không xúc tác, đều phải đi qua một hoặc nhiều giai đoạn cơ bản. Mỗi giai đoạn cơ bản kèm theo sự hình thành một phức hoạt động (trạng thái chuyển tiếp) ứng với giá trị cực đại của năng lượng tự do. Như vậy trong quá trình phản ứng, năng lượng tự do của hệ trong đó có nội năng (sẽ gọi là năng lượng) tăng lên. Thông thường năng lượng dư đó được tập trung vào các phân tử dưới các dạng năng lượng tịnh tiến, dao động và quay. Vì tần số va chạm phân tử lớn hơn nhiều cấp so với tần số phân hủy của phức hoạt động thành sản phẩm cho nên năng lượng dư này được truyền cho các phân tử khác trong hệ. Người ta nói sự xảy ra phản ứng không làm phá vỡ quy luật phân bố Maxwell Boltzmann về năng lượng. Chính vì lẽ này mà một trong những điểm quan trọng của thuyết phức hoạt động là giả thiết về sự tồn tại một cân bằng giữa phức hoạt động và các chất ban đầu.

Tuy nhiên nếu năng lượng dư được dùng để tạo ra sản phẩm trung gian rất hoạt động, ví dụ gốc tự do, thì tình hình sẽ khác. Trong trường hợp này trong hệ sẽ xảy ra phản ứng dây chuyền thực hiện bằng gốc tự do, những tiểu phân mang năng lượng dư (hóa năng) nhằm tạo ra chính mình chứ không phân phát đều cho toàn hệ, và trong trường hợp này sự phân bố kiểu Maxwell Boltzmann là không thể có được.

Mọi phản ứng hóa học đều xảy ra theo một trong hai cách phân bố năng lượng nêu trên.

Dưới đây ta xem xét bản chất tác dụng của chất xúc tác trong hai trường hợp đó.

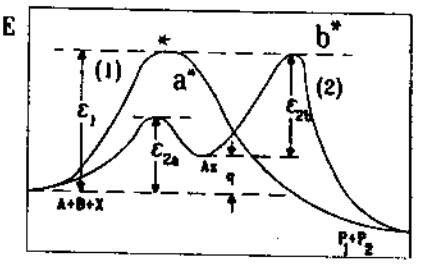
27.2.1. Vai trò chất xúc tác khi trong hệ có phân bố Maxwell Boltmann về năng lượng

Tốc độ của các phản ứng hoá học trong những điều kiện như nhau bị chi phối bởi hai yếu tố : năng lượng và entropi. Chúng ta sẽ chứng minh rằng :

1. So với phản ứng không xúc tác, phản ứng xúc tác nói chung bất lợi về entropi nhưng có lợi về năng lượng, sự hạ thấp năng lượng hoạt hóa là bản chất của hiện tượng xúc tác.

2. Phản ứng xúc tác có thể xảy ra qua một hoặc nhiều giai đoạn nhưng bản thân sự chia ra nhiều giai đoạn tự nó không đưa đến sự tăng tốc độ phản ứng nếu không kèm theo việc hạ thấp hàng rào năng lượng (năng lượng hoạt hóa) của tất cả các giai đoạn, tính từ mức năng lượng trung bình của các phân tử ban đầu.

Để đơn giản ta hãy khảo sát phản ứng giữa hai phân tử A và B (xem hình 27.1.)



Đường phản ứng

Hình 27.1.
Hai con đường phản ứng : E không xúc tác (1) và xúc tác (2). A, B – chất phản ứng ; X – chất xúc tác ; P_1, P_2 – sản phẩm ; *, *a, *b – phức hoạt động ; AX – sản phẩm trung gian ; ε_1, ε_{2a}, ε_{2b} – năng lượng hoạt hóa ; q – nhiệt phản ứng.

Giả thiết trong trường hợp không xúc tác phản ứng xảy ra qua một giai đoạn (phương trình 27.1), còn trong những trường hợp có chất xúc tác X, phản ứng đi qua hai giai đoạn (phương trình 27.2a và 2b) :

Không xúc tác : $$A + B \rightleftharpoons {}^* \rightarrow P_1 + P_2 \qquad (27.1)$$

Có xúc tác X : a) $$A + X \rightleftharpoons AX \qquad (27.2a)$$

b) $$AX + B \rightarrow P_1 + P_2 + X \qquad (27.2b)$$

Trong trường hợp phản ứng không xúc tác, theo thuyết phức hoạt động, tốc độ phản ứng có thể biểu diễn bằng các biểu thức :

$$W = \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f_A f_B} e^{-\varepsilon 1/RB} C_A C_B \qquad (27.3)$$

$$W = \frac{kT}{h} e^{(\Delta S^*/R)} . e^{-\varepsilon 1/RT} C_A C_B \qquad (27.4)$$

trong đó k – hằng số Boltzmann ; T – nhiệt độ tuyệt đối ; h – hằng số Planck ; f^*, f_A, f_B tương ứng là tổng trạng thái của phức hoạt động *, phân tử A và B ; ε_1 – năng lượng hoạt hóa của phản ứng ; ΔS^* – entropi hoạt hóa ; R – hằng số khí ; C_A, C_B tương ứng là nồng độ của các chất phản ứng. Trong các biểu thức này coi hệ số đi qua $\chi = 1$.

Từ 27.3 và 27.4 ta có thể nhận thấy tốc độ phản ứng phụ thuộc vào hai thừa số : thừa số năng lượng $\exp(-E_1/RT)$ và thừa số entropi

$$\frac{f^*}{f_A f_B} = \exp(\Delta S^*/R) \qquad (27.5)$$

Trong trường hợp phản ứng có xúc tác, ở đây giả thiết đi qua hai giai đoạn, trong đó giai đoạn a có năng lượng hoạt hóa ε_{2a} và có hiệu ứng nhiệt q đưa đến sự hình thành sản phẩm trung gian AX, tiếp theo là giai đoạn b có năng lượng hoạt hóa ε_{2b} tính từ mức AX đưa đến sự hình thành sản phẩm cuối cùng là P_1 và P_2.

Trường hợp I. Giả thiết 2b là giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng, trong trường hợp đó áp dụng thuyết phức hoạt động đối với giai đoạn 2b ta có :

$$W_x = W_{2b} = \frac{kT}{h} \frac{f_{*b}}{f_{AX} f_B} e^{-\varepsilon_{2b}/RT} C_{AX} C_B \qquad (27.6)$$

Vì 2b là giai đoạn chậm nên ta có thể xem C_{AX} là nồng độ cân bằng ứng với hằng số cân bằng K_{2a} của giai đoạn đầu nhanh :

$$K_{2a} = \frac{C_{AX}}{C_A C_X} \tag{27.7}$$

Theo nhiệt động học thống kê, hằng số cân bằng có thể biểu diễn qua tổng trạng thái :

$$K_{2a} = \frac{f_{AX}}{f_A f_X} \cdot e^{-q/RT} \tag{27.8}$$

Suy ra

$$C_{AX} = \frac{f_{AX}}{f_A f_X} \cdot e^{-q/RT} \cdot C_A C_X \tag{27.9}$$

Thay giá trị C_{AX} từ (27.9) vào (27.6) ta được :

$$W_x = \frac{kT}{h} \frac{f_{*b}}{f_A f_B f_X} e^{-(\varepsilon_{2b} + q)/RT} C_A C_B C_X \tag{27.10}$$

Nếu giả thiết $\varepsilon_{2b} + q = \varepsilon_1$, nghĩa là năng lượng hoạt hóa của giai đoạn sau tính từ mức các chất phản ứng ban đầu bằng năng lượng hoạt hóa ε_1 của phản ứng không xúc tác (xem hình 27.1) thì ta có :

$$W_X = \frac{kT}{h} \frac{f_{*b}}{f_A f_B f_X} e^{-\varepsilon 1/RT} C_A C_B C_X \tag{27.11}$$

Chia (27. 11) cho (27.3) ta được :

$$\frac{W_x}{W} = \frac{f_{*b} C_x}{f_* f_X} \tag{27.12}$$

là tỉ số giữa tốc độ phản ứng xúc tác và không xúc tác khi giả thiết năng lượng hoạt hóa tính từ mức ban đầu trong 2 trường hợp là như nhau. Ta thử đánh giá cấp đại lượng của tỉ số này.

Giả thiết phản ứng xảy ra trong pha khí ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thường ứng với nồng độ các chất phản ứng khoảng 10^{19} phân tử/cm^3. Giả thiết chất xúc tác là chất khí chiếm tỉ lệ 10% , ta sẽ có $C_x = 10^{18}$. Tổng trạng thái f_x của chất xúc tác xem như gồm một số nguyên tử không thẳng hàng có thể đánh giá như sau : Trong f_x có 3 tổng trạng thái tịnh tiến với phần đóng góp cỡ $(10^8)^3 = 10^{24}$, có 3 tổng trạng thái quay với phần đóng góp cỡ $(10^2)^3 = 10^6$, còn phần đóng góp của tổng trạng thái dao động thường xấp xỉ đơn vị nên có thể bỏ qua. Như vậy

$$f_X = 10^{24} \cdot 10^6 = 10^{30}$$

Tổng trạng thái của phức hoạt động có chất xúc tác tham gia (f_{*b}) lớn hơn so với phức hoạt động không xúc tác (f_*) do sự tăng khối lượng và momen quán tính của phức xúc tác, tuy nhiên sự chênh lệch ở đây không lớn, chỉ cỡ 10^2 lần :

$$\frac{f_{*b}}{f_*} = 10^2$$

Thay các giá trị này vào (27.12) ta có :

$$\frac{W_x}{W} = 10^2 \cdot \frac{10^{18}}{10^{30}} = 10^{-10} \tag{27.13}$$

Ta thấy rằng với giả thiết năng lượng hoạt hóa bằng nhau thì tốc độ phản ứng xúc tác chậm hơn phản ứng không xúc tác khoảng chục tỉ lần. Điều này rất dễ hiểu, vì sự có mặt của chất xúc tác trong phức hoạt động làm cho hệ phản ứng càng mất độ tự do, nghĩa càng làm giảm entropi. Nhưng ưu việt của chất xúc tác chính là ở chỗ nó có khả năng làm giảm mạnh năng lượng hoạt hóa đến mức lấn át entropi.

Ta thử tính năng lượng hoạt hóa cần phải giảm bao nhiêu kcal/mol để vô hiệu hóa sự giảm entropi. Độ giảm ΔE dễ dàng tính được từ đẳng thức :

$$e^{(\Delta E/RT)} = 10^{10} \text{ hoặc } \Delta E = 2{,}3RT \cdot 10$$

cho T = 300 K ta được $\Delta E \approx 14$ kcal/mol.

Như vậy một chất sẽ có tác dụng xúc tác nếu nó có khả năng làm giảm năng lượng hoạt hóa vượt giá trị vừa tính toán. Do tính chất hàm mũ của sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào năng lượng hoạt hóa, mà một sự hạ dù nhỏ của năng lượng hoạt hóa, hơn nữa so với giá tính toán ở trên, cũng dẫn đến một hiệu ứng xúc tác đáng kể.

Trường hợp II. Bây giờ ta giả thiết đối với phản ứng xúc tác giai đoạn 2a là chậm, có năng lượng hoạt hóa $\varepsilon_{2a} = \varepsilon_1$ (phản ứng không xúc tác), trong trường hợp này.

$$W_x = W_{2a} = \frac{kT}{h} \frac{f_{*a}}{f_A f_X} e^{-\varepsilon 1/RT} C_A C_X$$

Chia (27.13) cho (27.3) ta được :

$$\frac{W_x}{W} = \frac{f_{*a}}{f_*} \frac{f_B}{f_X} \cdot \frac{C_x}{C_B} \qquad (27.14)$$

Trong trường hợp này, tốc độ phản ứng xúc tác (W_x) cũng thấp hơn so với phản không xúc tác (W), nhưng sự chênh lệch ở đây không lớn, chủ yếu do ảnh hưởng của nồng độ, $C_X < C_B$ còn các tổng trạng thái tương ứng xấp xỉ nhau, $f_b \approx f_x$ và $f_{*a} \approx f_*$ (hai phức hoạt động chỉ khác nhau ở chỗ chất xúc tác X thay chỗ chất phản ứng B), do đó thừa số entropi cũng chênh lệch nhau không lớn.

Tóm lại, trong hai trường hợp vừa xét ta thấy sự tham gia của chất xúc tác vào phản ứng làm cho thừa số entropi hoặc giảm (trường hợp I), hoặc ít thay đổi (trường hợp II). Hiệu ứng xúc tác chỉ xuất hiện khi đạt được sự giảm năng lượng hoạt hóa của giai đoạn chậm nhất có hàng rào năng lượng cao nhất. Kết luận này là chung đối với các dạng khác nhau của đường phản ứng, không tùy thuộc vào số giai đoạn trung gian. Cần nhấn mạnh rằng việc hình thành hợp chất trung gian (không nên lẫn với phức hoạt động), ví dụ ở đây là AX, không phải là điều kiện bắt buộc để thể hiện tính chất xúc tác. Việc phản ứng xảy ra theo nhiều giai đoạn là một cách để giảm năng lượng hoạt hóa.

27.2.2. Vai trò chất xúc tác khi trong hệ không có sự phân bố Maxwell Boltzmann về năng lượng

Trong trường hợp này năng lượng dư của hệ không phải giải tỏa qua va chạm phân tử để đi tới một sự phân bố kiểu Maxwell Boltzmann mà nó được tập trung vào các tiểu phân trung gian có hoạt tính rất cao, đó là các gốc tự do có khả năng kích thích phản ứng dây chuyền.

Bằng thực nghiệm người ta đã chứng minh được rằng nồng độ gốc tự do trong các phản ứng dây chuyền vượt xa nồng độ cân bằng. Trong phản ứng của hỗn hợp $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ (dây chuyền phân nhánh) nồng độ nguyên tử hiđro đạt tới 20% , vượt xa nồng độ cân bằng ; trong phản ứng $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$ (dây chuyền không phân nhánh), nồng độ nguyên tử hiđro cũng vượt xa nồng độ cân bằng.

Như vậy vai trò của chất xúc tác trong trường hợp này là kích thích phản ứng dây chuyền. Ta nêu 2 ví dụ :

Ví dụ 1. Phản ứng oxi hóa cacbon oxit.

$$2CO + O_2 \rightarrow CO_2$$

chỉ xảy ra dễ dàng khi trong hệ có vết hơi nước, điều này được giải thích như sau :

Trong một hỗn hợp hoàn toàn khô xảy ra phản ứng :

$$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$$

Nguyên tử oxi vừa hình thành bị hủy diệt trong các quá trình :

$$O + CO + M \rightarrow CO_2 + M$$
$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$
$$O_3 + CO \rightarrow CO_2 + O_2$$

(M là một phân tử bất kì, gọi là tiểu phân thứ ba, có vai trò tích lũy năng lượng dư để làm bền phân tử được hình thành sau khi va chạm).

Vì tốc độ hủy diệt gốc tự do (nguyên tử oxi) lớn hơn tốc độ hình thành nó nên phản ứng không tiến hành được.

Tình hình sẽ khác đi nếu thêm một ít nước vào hệ. Khi có vết nước lập tức xảy ra phản ứng :

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H$$
$$H + O_2 \rightarrow OH + O$$
$$O + H_2 \rightarrow OH + H$$

Và phân tử nước được phục hồi nhờ phản ứng :

$$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$$

Như vậy hơi nước ở đây đóng vai trò chất xúc tác. Trong ví dụ này vai trò của chất xúc tác là khơi đường cho phản ứng dây chuyền.

Ví dụ 2. Phản ứng phân hủy hiđro peoxit.

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

xảy ra nhanh khi có mặt ion Fe^{2+} được giải thích như sau. Khi không có mặt chất xúc tác, phản ứng phân li.

$$H_2O_2 \rightarrow 2\dot{O}H$$

tạo thành các gốc tự do ban đầu (khơi mào) xảy ra rất chậm, vì phản ứng thu nhiệt mạnh, $\Delta H_{298} \approx 50$kcal/mol. Tiếp theo đó là các phản ứng phát triển mạch :

$$H_2O_2 + \dot{O}H \rightarrow H_2O + H\dot{O}_2,$$
$$H_2O_2 + H\dot{O}_2 \rightarrow H_2O + O_2 + \dot{O}H .$$

cuối cùng là các phản ứng hủy diệt gốc tự do :

$$2\dot{O}H \rightarrow H_2O_2$$
$$H\dot{O}_2 + \dot{O}H \rightarrow H_2O + O_2$$

Vì tốc độ của phản ứng khơi mào chậm nên tốc độ chung của quá trình rất chậm. Khi có mặt chất xúc tác, ví dụ ion Fe^{2+}, lập tức xảy ra phản ứng :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \dot{O}H + OH^-$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H\dot{O}_2 + H^+.$$

Kết quả là nồng độ của gốc tự do OH tăng lên, do đó tốc độ của phản ứng cũng tăng lên. Vai trò của chất xúc tác trong trường hợp này là tạo ra phản ứng khơi mào làm tăng nồng độ chất tự do.

*
* *

Tổng kết những điểm đã trình bày, có thể nói chất xúc tác có 2 chức năng chính.

1. Hạ thấp năng lượng hoạt hóa của phản ứng xảy ra trong hệ có sự phân bố đều năng lượng ;

2. Kích thích phản ứng dây chuyền xảy ra trong hệ có sự sai lệch khỏi sự phân bố đều năng lượng.

Không nên nghĩ rằng tính phổ biến của chất xúc tác trong 2 chức năng này là như nhau. Trên cơ sở các dữ liệu thực nghiệm, có thể khẳng định rằng tính phổ biến của chất xúc tác nằm ở chức năng đầu (hạ thấp năng lượng hoạt hóa). Còn ở chức năng thứ 2 (kích thích phản ứng dây chuyền) thường chỉ gặp đối với một số phản ứng khí, và chất xúc tác cũng là chất khí. Ở mức độ ít hơn có thể gặp đối với một số phản ứng trong dung dịch, còn đối với các phản ứng xúc tác dị thể xảy ra trên bề mặt chất rắn thì theo cơ chế dây chuyền, nếu có cũng hết sức hạn chế.

Trong những năm 60 ở Liên Xô cũ xuất hiện một quan điểm (Semenov, Volkenstein, Voevotski) cho rằng các hóa trị tự do trên bề mặt chất xúc tác có khả năng kích thích phản ứng dây chuyền. Hoặc như Kobozop thì cho rằng các chất xúc tác rắn và xúc tác enzim có khả năng tích tụ năng lượng của phản ứng hóa học và truyền dẫn cho các phân tử phản ứng tiếp theo.

Có thể nêu một số luận cứ để khẳng định rằng cơ chế dây chuyền không phải là phổ biến đối với xúc tác dị thể.

Như đã nói ở trên, cơ chế dây chuyền chỉ có khả năng xảy ra ở trạng thái xa cân bằng. Thế nhưng đối với nhiều phản ứng thuận nghịch như phản ứng tổng hợp amoniac, hidro hóa nối đôi, oxi hóa SO_2 v.v..., người ta thấy rằng các quy luật động học, và do đó cơ chế phản ứng, không thay đổi khi tiến gần đến trạng thái cân bằng. Điều đó có nghĩa là đối với các phản ứng này không thể có cơ chế dây chuyền.

27.3. Phân loại các phản ứng xúc tác

Cách phân loại dễ nhất là theo pha, về mặt này các phản ứng xúc tác được phân thành hai nhóm lớn : đồng thể và dị thể. Xúc tác đồng thể là trường hợp nếu chất xúc tác và chất phản ứng nằm trong cùng một pha, dị thể – nếu giữa chất xúc tác và chất phản ứng có bề mặt ngăn cách pha.

Giữa 2 nhóm này có một nhóm trung gian đó là chất xúc tác nằm trong trạng thái keo hoặc là các chất cao phân tử. Xúc tác enzim thường được xếp vào nhóm này. Để tiện lợi, nhóm trung gian thường được xếp chung vào xúc tác đồng thể.

Trong xúc tác đồng thể phản ứng có thể xảy ra trong pha khí (ví dụ phản ứng $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ xúc tác bởi hơi nước), hoặc pha lỏng (các phản ứng trong dung dịch).

Trong xúc tác dị thể, sự tổ hợp các pha đa dạng hơn. Trường hợp thường gặp là phản ứng của chất khí trên chất rắn (ví dụ phản ứng $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$ trên xúc tác sắt), hoặc chất lỏng trên chất rắn (ví dụ phân hủy dung dịch H_2O_2 trên platin).

Trường hợp ít gặp hơn là phản ứng các chất khí trên chất lỏng. Phản ứng $SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$ trên xúc tác V_2O_5 là một ví dụ. Trong điều kiện phản ứng (450 – 550°C) V_2O_5 ở trạng thái nóng chảy trên bề mặt chất mang SiO_2. Có thể nêu một ví dụ khác : phản ứng hiđrat hóa olefin (khí) xảy ra trên chất xúc tác là axit photphoric (lỏng) tẩm trên chất mang xốp.

Nhược điểm của cách phân loại theo pha là tính hình thức, không chú ý đến cơ chế tác dụng xúc tác. Một cách phân loại khác là dựa trên cơ chế phản ứng. Mặc dầu sự hiểu biết cơ chế sâu của phản ứng xúc tác còn rất hạn chế, trên cơ sở các nguyên tắc chung về bản chất của liên kết hóa học và cơ chế phản ứng, người ta cố gắng chia các phản ứng xúc tác thành hai nhóm lớn : xúc tác đồng li và xúc tác dị li. Xúc tác đồng li là trường hợp khi phản ứng xảy ra kèm theo sự phân chia cặp electron hóa trị trong liên kết cũ và sự tạo thành cặp electron trong liên kết mới. Dị li – khi không có sự phân chia hoặc tạo thành cặp electron hóa trị.

Chất xúc tác đồng li thường là nguyên tố hoặc hợp chất của kim loại chuyển tiếp có phân lớp electron d hoặc f chưa bão hòa, có hóa trị biến đổi, có khả năng cung cấp 1 electron lẻ để hình thành cặp electron liên kết với chất phản ứng.

Chất xúc tác dị li thường là các axit, bazơ, ion có khả năng tạo liên kết phân tử (cho – nhận) với chất phản ứng bằng cách cung cấp cặp electron (tính bazơ) hoặc nhận cặp electron (tính axit).

Xúc tác đồng li còn gọi là xúc tác oxi hóa – khử, xúc tác dị li –xúc tác axit bazơ.

Sự phân chia các chất xúc tác thành đồng li (oxi hóa – khử) và dị li (axit – bazơ) không hoàn toàn nghiêm ngặt, vì hiện tượng xúc tác phức tạp và có tính đặc thù, vì vậy cách phân chia này phần nào mang tính chất định hướng và quy ước.

§28. PHẢN ỨNG XÚC TÁC ĐỒNG THỂ TRONG PHA KHÍ

28.1. Phân biệt vai trò của tiểu phân thứ ba và chất xúc tác

Xét phản ứng tái hợp nguyên tử iot theo phương trình sau đây :

$$I + I + M \rightarrow I_2 + M \qquad (28.1)$$

Trong đó M thường được gọi là "tiểu phân thứ ba" có vai trò làm bền hóa phân tử I_2 nhận được. Nếu trong hệ không có mặt M thì phản ứng không xảy ra, vì phân tử I_2 hình thành qua va chạm đôi giữa hai nguyên tử I có năng lượng quá lớn, năng lượng đó được tập trung ở một liên kết duy nhất I ...I sẽ lập tức phá vỡ liên kết này để tạo ra các nguyên tử ban đầu. Nói chung đối với phản ứng tái hợp các nguyên tử hoặc các gốc tự do đơn giản như gốc metyl CH_3 , sự có mặt của tiểu phân thứ ba là cần thiết, nó đóng vai trò một bình chứa năng lượng dư của phân tử được tạo thành. Trong trường hợp này người ta không gọi M là chất xúc tác, mặc dù về hình thức nó làm tăng tốc độ phản ứng. Lí do vì tác động của nó đến phản ứng mang bản chất vật lí chứ không phải hóa học. Tuy nhiên trong thực tế việc vạch ra một ranh giới giữa "tiểu phân thứ ba" và chất xúc tác hoàn toàn không đơn giản. Ta nêu một ví dụ.

Theo số liệu của Russel và Simons cũng như của Norrish và của Britton thì đối với phản ứng (28.1) ở trên, hiệu quả làm bền thể hiện qua hằng số tốc độ tái hợp k với các phân tử M khác nhau là rất khác nhau (bảng 28.1).

Bảng 28.1. *Hằng số tốc độ tái hợp k ($cm^6.phtử^{-2}.s^{-1}$) ở 25°C của phản ứng $I + I + M \rightarrow I_2 + M$.*

M	Hằng số tái hợp k	M	Hằng số tái hợp k
He	0,94	CO_2	7,4
Ne	1,0	H_2O	27
Ar	2,0	C_6H_6	48
N_2	2,5	$C_6H_5CH_3$	183
H_2	2,6	$C_6H_4(CH_3)_2$	224
O_2	3,7	I_2	470 (Norrish) 720 (Britton)

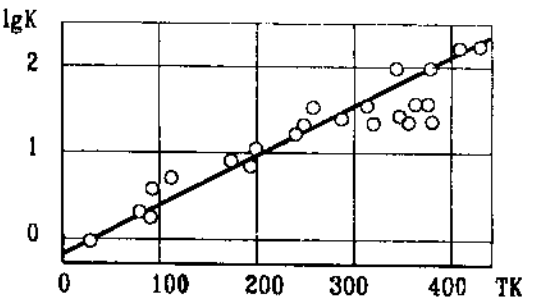
Theo Russel và Simons, sự khác nhau này gây ra do sự khác nhau về tương tác Van der Walls trong phức va chạm ba I.I.M, tương tác này càng mạnh thì sự tái phân bố năng lượng trong phức càng dễ dàng và hằng số tốc độ tái hợp càng lớn.

Lập luận được xác minh khi đối chiếu nhiệt độ sôi của M và hằng số tốc độ phản ứng (hình 28.1), vì nhiệt độ sôi đặc trưng cho tương tác Van der Walls giữa các phân tử.

Tuy nhiên giá trị lớn của k khi M là phân tử I_2 không thể giải thích chỉ dựa vào tương tác vật lí. Ở đây ngoài tương tác vật lí còn có tương tác hóa học trong phức I_3 của phản ứng $I + I + I_2 \rightarrow I_3 + I \rightarrow I_2 + I_2$. Như vậy I_2 vừa là tiểu phân thứ ba vừa là chất xúc tác.

Một ví dụ khác, trong phản ứng tái hợp nguyên tử brom :

$$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M \qquad (28.2)$$



Hình 28.1.
Sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng tam phân tử $I + I + M = I_2 + M$ vào nhiệt độ sôi của chất M (theo Russel và Simons)

Với M = CO, N_2, người ta thấy CO hiệu quả hơn hàng chục lần, mặc dù nhiệt độ sôi của chúng xấp xỉ nhau ($t_s(N_2) = -195,8°C$; $t_s(CO) = -192°C$). Như vậy ở đây đối với CO tương tác hóa học có ý nghĩa quyết định, và CO là chất xúc tác.

Như vậy ta thấy trong nhiều trường hợp ranh giới giữa "tiểu phân thứ ba" và chất xúc tác là không rõ rệt. Có thể nói phản ứng tái hợp nguyên tử qua va chạm ba là lĩnh vực trung gian giữa phản ứng xúc tác và phản ứng không xúc tác.

28.2. Phản ứng xúc tác trong pha khí theo cơ chế gốc tự do

Trừ một số ít phản ứng xúc tác trong pha khí thực hiện qua va chạm ba vừa trình bày ở trên, cho đến nay không được biết một phản ứng xúc tác nào trong pha khí thực hiện theo cơ chế hai giai đoạn thông thường kiểu :

$$A + K \rightarrow X + P_1$$
$$B + X \rightarrow K + P_2$$

trong đó A và B là chất phản ứng ; P_1 và P_2 là sản phẩm ; K là chất xúc tác ; X là sản phẩm trung gian của chất phản ứng và chất xúc tác. Tất cả các phản ứng xúc tác loại này mà phương trình tổng cộng có dạng :

$$A + B + K \rightarrow P_1 + P_2 + K$$

xảy ra trong pha khí đều theo cơ chế dây chuyền thực hiện bằng gốc tự do. Lí do vì đối với phản ứng giữa các phân tử bão hòa hóa trị, năng lượng hoạt hóa thường cỡ 30 – 50 kcal/mol nghĩa là gấp khoảng 10 lần năng lượng hoạt hóa của phản ứng có gốc tự do tham gia.

Ngoài ví dụ về phản ứng $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ xúc tác bởi hơi nước xảy ra theo cơ chế dây chuyền đã phân tích ở (27.2.2), ta nêu thêm vài ví dụ khác.

Ví dụ 1. Phản ứng oxi hóa hiđro thành hơi nước được xúc tác bởi NO xảy ra như sau :

Chất xúc tác kết hợp oxi : 1) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Khơi mào : 2) $NO_2 + H_2 \rightarrow HNO_2 + \dot{H}$

Phát triển mạch : 3) $\dot{H} + NO_2 \rightarrow NO + \dot{O}H$

4) $\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$

Đứt mạch : 5) $\dot{O}H + NO_2 \rightarrow HNO_3$

6) $\dot{O}H + NO \rightarrow HNO_2$.

Chất xúc tác được hoàn nguyên trong phản ứng 3 lại tiếp tục tham gia phản ứng 1. Từ các chất đầu đi đến sản phẩm, cơ chế dây chuyền tỏ ra thuận lợi hơn so với cơ chế 2 giai đoạn được giả thiết như sau :

1) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

2) $NO_2 + H_2 \rightarrow H_2O + NO$

trong đó giai đoạn 2 cho sản phẩm H_2O và hoàn nguyên chất xúc tác NO.

Ví dụ 2. Oxi hóa metan.

Phản ứng oxi hóa metan được ứng dụng trong công nghiệp để sản xuất fomanđehit HCHO. Khi không có chất xúc tác, phản ứng xảy ra qua các giai đoạn như sau (cơ chế dây chuyền phân nhánh thoái hóa) :

Khơi mào : 1) $CH_4 + O_2 \rightarrow \dot{C}H_3 + HO_2$, $\Delta H = 55$ kcal/mol.

Phát triển mạch : 2) $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + \dot{O}H$;

3) $\dot{O}H + CH_4 \rightarrow H_2O + \dot{C}H_3$;

4) $\dot{O}H + CH_2O \rightarrow H_2O + H\dot{C}O$

Phân nhánh chậm (phân nhánh thoái hóa) :

5) $CH_2O + O_2 \rightarrow H\dot{C}O + H\dot{O}_2$;

6) $H\dot{C}O + O_2 \rightarrow CO + H\dot{O}_2$;

7) $H\dot{O}_2 + CH_4 \rightarrow H_2O_2 + \dot{C}H_3$;

Hủy diệt : 8) $\dot{O}H$ + thành bình

Trong sơ đồ này, phản ứng khơi mào 1 thu nhiệt (55 kcal/mol) cho nên lúc đầu tốc độ rất chậm. Theo thời gian tích lũy dần sản phẩm fomanđehit HCHO mà bản thân

nó tham gia vào quá trình phân nhánh chậm (phản ứng 5, 6, 7) để tạo ra gốc tự do mới kích thích phản ứng. Vì vậy phản ứng oxi hóa metan mang tính chất tự xúc tác bởi sản phẩm và đặc trưng bởi thời gian cảm ứng dài. Khi có mặt chất xúc tác NO_2, sơ đồ trên không thay đổi nhưng được bổ sung thêm phản ứng 1' khơi mào CH_3 :

1') $$CH_4 + NO_2 \rightarrow CH_3 + HNO_2$$

có năng lượng hoạt hóa E = 30kcal/mol thấp hơn năng lượng hoạt hóa của phản ứng 1 (E > 55 kcal/mol) kết quả là thời gian cảm ứng giảm và tốc độ phản ứng tăng.

Có thể nói con số ít ỏi các phản ứng xúc tác đồng thể giữa các phân tử trong pha khí được biết cho đến nay đều xảy ra theo cơ chế dây chuyền. Ngoài ra cơ chế dây chuyền cũng cho phép hiểu được hiện tượng xúc tác âm : trong trường hợp này chất xúc tác không phải kích thích phản ứng mà ngược lại liên kết với các gốc tự do, loại chúng ra khỏi phản ứng. Cần phân biệt chất ức chế và chất xúc tác âm, chất ức chế cũng là chất tiêu diệt chất tự do trong phản ứng dây chuyền nhưng nó bị tiêu hao trong phản ứng. Vì vậy theo thời gian nồng độ chất ức chế giảm và đi đến triệt tiêu (kết thúc thời kì cảm ứng) sau đó phản ứng dây chuyền phát triển bình thường. Khác với chất ức chế, chất xúc tác âm được hồi phục sau mỗi vòng hoạt động và tiếp tục tham gia tiêu diệt gốc tự do. Tuy nhiên trong thực tế một phần chất xúc tác âm cũng bị tiêu hao làm cho ranh giới giữa chất xúc tác âm và chất ức chế không thật rõ rệt.

§29. PHẢN ỨNG XÚC TÁC AXIT - BAZƠ TRONG DUNG DỊCH

29.1. Khái niệm về axit, bazơ và xúc tác axit bazơ

Theo nghĩa hẹp, axit là những chất phân li thành ion H^+ trong dung dịch, còn bazơ là những chất phân li thành ion OH^-.

Bronsted đã mở rộng khái niệm axit bazơ.

Đối với những chất có công thức chung HA, nếu có khả năng nhường H^+ cho một chất B theo phản ứng : $HA + B \rightarrow A^- + BH^+$ thì HA được gọi là axit, còn B là chất có khả năng kết hợp proton được gọi là bazơ. Ngoài ra người ta còn gọi anion A^- là bazơ liên hợp với axit HA còn anion BH^+ là axit liên hợp với bazơ B.

Lewis đã mở rộng hơn nữa khái niệm axit - bazơ.

Ví dụ đối với phản ứng : $AH + NH_3 \rightarrow A^- + NH_4^+$.

Theo Lewis sở dĩ NH_3 có khả năng nhận H^+ là nhờ sự có mặt của cặp electron không phân chia, vì vậy tất cả các chất có cặp electron không phân chia và có thể nhường cho chất khác thì gọi là bazơ còn những chất có thể kết hợp với cặp electron đó gọi là axit.

Các phản ứng được xúc tác bằng axit hoặc bazơ được gọi là phản ứng xúc tác axit bazơ. Nếu chất xúc tác là ion H^+ hoặc OH^- thì phản ứng được gọi là xúc tác axit bazơ đặc thù. Nếu chất xúc tác là axit hoặc bazơ mở rộng thì phản ứng được gọi là xúc tác axit bazơ mở rộng. Sau đây ta khảo sát một số trường hợp.

29.2. Xúc tác axit bazơ đặc thù

Thủy phân este (ví dụ etylaxetat) là ví dụ điển hình về phản ứng xúc tác bởi H^+ hoặc OH^-. Ở đây giai đoạn hình thành phức trung gian giữa chất xúc tác và chất

phản ứng là giai đoạn chậm nhất. Nếu kí hiệu S là chất phản ứng thì trong môi trường axit phương trình tốc độ có dạng :

$$W = k_{H}[H_3O^+][S] \qquad (29.1)$$

và trong môi trường kiềm :

$$W = k_{OH}[OH^-][S] \qquad (29.2)$$

Trong trường hợp chung khi phản ứng có thể tiến hành theo con đường vừa không xúc tác, vừa xúc tác bằng cả hai ion H^+ và OH^- thì phương trình tốc độ có dạng :

$$W = k_o[S] + k_{H}[H_3O^+][S] + k_{OH}[OH^-][S] = k[S]$$

với

$$k = k_o + k_{H}[H_3O^+] + k_{OH}[OH^-]$$

$$= k_o + k_{H}[H_3O^+] + k_{OH}\frac{K_w}{[H_3O^+]} \qquad (29.3)$$

Trong đó k_o, k_H, k_{OH} tương ứng là hằng số tốc độ của phản ứng không xúc tác, xúc tác bằng H^+ và bằng OH^-, còn $k_w = [H_3O^+][OH^-]$ là hằng số phân li của nước, $k_w = 10^{-14}$ ở 25°C.

Nếu môi trường là axit mạnh thì số hạng thứ nhất và thứ ba trong phương trình (29.3) có thể bỏ qua, khi đó :

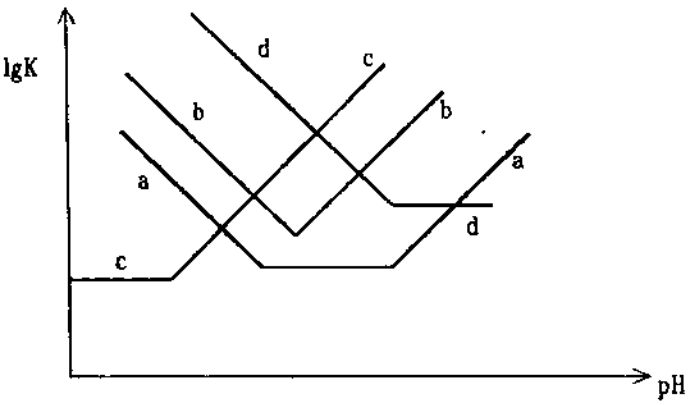
$$lgk = lgk_{H} + lg[H_3O^+] = lgk_{H} - pH \qquad (29.4)$$

Nếu môi trường là kiềm mạnh thì hai số hạng đầu trong phương trình (29.3) có thể bỏ qua, khi đó

$$lgk = lgk_{OH}k_W + pH \qquad (29.5)$$

Như vậy trong trường hợp xúc tác axit bazơ đặc thù, đường biểu diễn lgk phụ thuộc pH là đường thẳng có độ dốc bằng - 1 trong môi trường axit, và bằng + 1 trong môi trường kiềm.

Đồ thị lgk - pH đối với các trường hợp khác nhau của phản ứng xúc tác axit bazơ đặc thù được biểu diễn trên hình 29.1. Trên hình này đường a là trường hợp tốc độ phản ứng không phụ thuộc pH trong vùng trung gian nhưng phụ thuộc pH trong vùng axít mạnh và kiềm mạnh ; đường b là trường hợp không có vùng trung gian, khi phản ứng không xúc tác không có vai trò đáng kể, đường c là trường hợp phản ứng xúc tác chỉ xảy ra trong môi trường kiềm, đường d là trường hợp phản ứng xúc tác chỉ xảy ra trong môi trường axit.



Hình 29.1.
Sự phụ thuộc lgk vào pH đối với các trường hợp khác nhau của phản ứng xúc tác axit bazơ đặc thù

29.3. Xúc tác axit bazơ mở rộng

Sự phân hủy nitroamit trong dung dịch

$$NH_2NO_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

là ví dụ điển hình của phản ứng xúc tác axit bazơ mở rộng. Thực nghiệm cho thấy phản ứng là bậc 1 đối với chất phản ứng và tốc độ không phụ thuộc pH của môi trường, nghĩa là các ion H^+ và OH^- không có tác dụng xúc tác. Tuy nhiên tốc độ phản ứng tăng tuyến tính với nồng độ ion axetat, và hằng số tốc độ ở 15°C được biểu diễn bởi phương trình :

$$k = 6{,}33 . 10^{-6} + 8{,}33 . 10^{-3}[CH_3COO^-]$$

Như vậy ion axetat là bazơ Bronsted ở đây đóng vai trò chất xúc tác.

Trong trường hợp tổng quát, nếu trong dung dịch có mặt H^+ , OH^-, axit Bronsted AH và bazơ liên hợp của nó A^- thì hằng số tốc độ của phản ứng xúc tác axit bazơ có dạng :

$$k = k_0 + k_{H}[H_3O^+] + k_{OH}[OH^-] + k_{AH}[AH] + k_A[A^-] \qquad (29.6)$$

Như vậy để xác định k cần biết 5 hằng số, mỗi hằng số đó có thể xác định từ thực nghiệm bằng cách thay đổi nồng độ các chất xúc tác tương ứng. Trong thực tế không phải cả 5 hằng số đó có vai trò tương đương nhau, tùy thuộc vào cơ chế mà phản ứng có thể là xúc tác axit bazơ đặc thù hoặc mở rộng. Sau đây khảo sát vài cơ chế điển hình.

Cơ chế 1. Nếu kí hiệu S là chất phản ứng, BH^+ và B là axit và bazơ Bronsted, P là sản phẩm phản ứng ta có sơ đồ sau đây :

(1) $$S + BH^+ \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SH^+ + H$$

(2) $$SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} P + H_3O^+$$

(3) $$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$$

Áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định đối với SH^+ ta có :

$$k_1[S][BH^+] - k'_1[SH^+][B] - k_2[SH^+] = 0$$

(nồng độ H_2O nằm trong hằng số k_2), suy ra

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][BH^+]}{k_1[B] + k_2}$$

Tốc độ phản ứng $W = k_2[SH^+] = \dfrac{k_1 k_2[S][BH^+]}{k_1[B] + k_2}$

Giả thiết $k_1[B] \gg k_2$, ta có $W = \dfrac{k_1 k_2[S][BH^+]}{k'[B]}$

Theo cân bằng (3) ta có $K = \dfrac{[B][H_3O^+]}{k'_1 K}$

(nồng độ H_2O nằm trong hằng số K),

do đó $$W = \frac{k_1 k_2}{k'_1 K}[S][H_3O^+] \qquad (29.7)$$

Như vậy đây là trường hợp xúc tác axit bazơ đặc thù, mặc dầu trong giai đoạn (1) H^+ được lấy từ axit Bronsted. Ngược lại, nếu giả thiết $k'_1[B] \ll k_2$ ta có : $W = k_1[S][BH^+]$, đây là trường hợp xúc tác axit bazơ mở rộng.

Cơ chế 2.

(1) $$S + BH^+ \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SH^+ + B$$

(2) $$SH^+ + B \xrightarrow{k_2} P + BH^+$$

(3) $$BH^+ + H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} B + H_3O^+$$

Cơ chế này chỉ khác cơ chế 1 ở giai đoạn (2), trong đó không phải phân tử H_2O, mà là bazơ B cướp H^+ từ SH^+.

Tương tự như trên, áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định đối với SH^+ dễ dàng suy ra

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][BH^+]}{(k'_1 + k_2)[B]}$$

và $$W = k_2[SH^+][B] = \frac{k_1 k_2[S][BH^+]}{(k'_1 + k_2)} \qquad (29.8)$$

Trong trường hợp này phản ứng bao giờ cũng là xúc tác axit bazơ mở rộng.

29.4. Quan hệ giữa hoạt tính xúc tác và lực axit, lực bazơ

Đối với axit AH, lực axit thể hiện khả năng nhường proton của nó trong phản ứng :

$$AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

có thể được đặc trưng bằng hằng số cân bằng $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$

Tương tự như vậy đối với bazơ B, lực bazơ thể hiện khả năng kết hợp proton của nó trong phản ứng :

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

có thể được đặc trưng bằng hằng số cân bằng $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$

Trong cơ chế của phản ứng xúc tác axit bazơ xét ở trên có một giai đoạn tách proton từ axit hoặc kết hợp proton vào kiềm. Vì vậy có thể chờ đợi có mối quan hệ giữa hoạt tính xúc tác của axit hoặc bazơ với lực axit hoặc lực bazơ của chất xúc tác.

Trên cơ sở các số liệu thực nghiệm về xúc tác axit - bazơ mở rộng, Bronsted đã đưa ra các hệ thức sau đây gắn hằng số tốc độ phản ứng xúc tác axit k_a với hằng số cân bằng K_a, cũng như hằng số tốc độ phản ứng xúc tác bazơ k_b với hằng số cân bằng K_b :

$$k_a = aK_a^{\alpha} \qquad (29.9)$$

$$k_b = bK_b^{\beta} \qquad (29.10)$$

Ở đây a; α, b, β là các hằng số đặc trưng cho phản ứng và không phụ thuộc chất xúc tác, (29.9) và (29. 10) là các hệ thức Bronsted về xúc tác axit – bazơ.

Để minh họa, trên hình (29.2) trình bày đồ thị lgk – lgk_b đối với phản ứng phân hủy nitroamit $NH_2 - NO_2 \rightarrow H_2O + N_2O$ được xúc tác bởi các bazơ Bronsted, đường biểu diễn 1 tuân theo phương trình :

$$lgk = -5,964 + 0,822lgk_b$$

đi qua các điểm ứng với các anion của axit cacboxylic có một nhóm chức. Ở đây K_b là hằng số cân bằng của phản ứng :

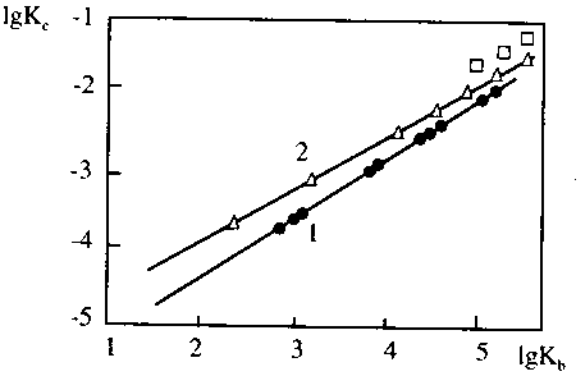
$$RCOO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons RCOOH + H_2O,$$

và như vậy K_b là nghịch đảo của hằng số axit K_a của axit RCOOH. Các vòng tròn đen trên đồ thị ứng với các anion hóa trị 1 của axit cacboxylic có 2 nhóm chức $HOOC(CH_2)_xCOOH$. Vị trí của các điểm này trong thực tế ứng với $2K_b$ chứ không phải ứng với K_b của bazơ tương ứng, việc xuất hiện thừa số 2 có lí do như sau. Đối với axit có 2 nhóm chức, proton có thể tách từ một trong 2 nhóm chức để tạo thành anion hóa trị 1, do đó công tách proton tỉ lệ không phải với K_a mà tỉ lệ với $K_a/2$. Từ đó tính kiềm tỉ lệ không phải với K_b mà là $2K_b$.

Đường biểu diễn 2 trên đồ thị tuân theo phương trình :

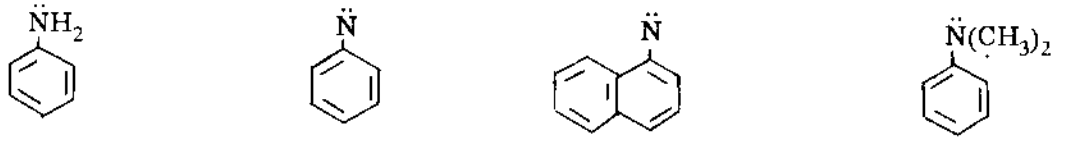
$$lnk = -5,418 + 0,718lgK_b$$

đi qua các điểm tam giác ứng với các dẫn xuất của anilin $C_6H_5NH_2$ (1) chứa nhóm thế trong vòng benzen. Ba điểm hình vuông ứng với các nhóm amin bậc 3 là piriđin (2), quinolin (3) và đimetylanilin (4) hình (29.3). Sự sai lệch của các điểm này khỏi đường thẳng có thể liên quan đến ảnh hưởng của hiệu ứng không gian, khi sự biến đổi cấu trúc xảy ra gần tâm phản ứng.



Hình 29.2.

Sự phụ thuộc của hằng số tốc độ k_c vào hằng số kiềm K_b của các bazơ Bronsted trong phản ứng phân hủy nitroamit.
anion của các axit cacboxylic một nhóm chức ;
● anion hóa trị 1 của axit cacboxylic hai nhóm chức ;
Δ Các dẫn xuất của anilin chứa nhóm thế trong nhân benzen ;
□ amin bậc ba



(1) (2) (3) (4)

Hình 29.3.

29.5. Xúc tác axit trong môi trường axit đặc. Hàm axit

Đối với phản ứng xúc tác bởi proton, từ hệ thức (4) ta thấy lgk phụ thuộc tuyến tính đối với pH của môi trường. Tuy nhiên việc dùng pH để đo độ axit chỉ có ý nghĩa

đối với dung dịch loãng. Đối với dung dịch có nồng độ trung bình và đậm đặc phải dùng một chỉ số khác gọi là hàm axit. Dưới đây ta giới thiệu một số hàm axit và quan hệ giữa chúng với hoạt tính xúc tác.

29.5.1. Hàm H_o (hàm Hammett)

Xét cân bằng của bazơ B và axit liên hợp BH^+ trong môi trường axit :

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad (29.11)$$

với hằng số cân bằng :

$$K_b = \frac{a_{BH^+}}{a_B \cdot a_{H^+}} = \frac{[BH^+]}{[B] \cdot a_{H^+}} \times \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B} \qquad (29.12)$$

trong đó a_i là hoạt độ, γ_i là hệ số hoạt độ của tiểu phân i.

Gọi $I = \frac{[BH^+]}{[B]}$ và $h_o = a_{H^+} \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$

từ (29.12) suy ra : $I = \frac{[BH^+]}{[B]} = K_b h_o \qquad (29.13)$

Theo Hammett, tỉ số $\frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$ không phụ thuộc vào bản chất của bazơ B, có nghĩa là với các bazơ B_1, B_2, B_3 khác nhau ta luôn có :

$$\frac{\gamma_{B_1}}{\gamma_{B_1H^+}} = \frac{\gamma_{B_2}}{\gamma_{B_2H^+}} = \frac{\gamma_{B_3}}{\gamma_{B_3H^+}} = \ldots = \text{const}$$

do đó đại lượng $h_o = a_{H^+} \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \qquad (29.14)$

đặc trưng cho khả năng cung cấp proton của môi trường được gọi là độ axit của môi trường.

Như vậy tỉ số $I = \frac{[BH^+]}{[B]}$ đặc trưng cho khả năng proton hóa của bazơ trong một môi trường axit, phụ thuộc vào 2 đại lượng K_b và h_o, K_b là hằng số bazơ đặc trưng cho khả năng kết hợp proton của bazơ B, phụ thuộc vào bản chất của bazơ B, còn h_o đặc trưng cho khả năng cho proton của môi trường. Cũng tương tự như $pH = -lga_{H^+}$, đối với dung dịch axit loãng, đại lượng

$$H_o = ph_o = -lgh_o = -lga_{H^+} \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \qquad (29.15)$$

được gọi là hàm axit. Hàm axit H_o do Hammett đưa ra năm 1932 nên cũng được gọi là hàm Hammett.

Đối với dung dịch loãng $\gamma_1 \approx 1$, $\gamma_{BH^+} \approx 1$, khi đó $H_o = pH$. Như vậy hàm axit H_o tổng quát hơn chỉ số pH áp dụng cho dung dịch loãng.

Cách xác định hàm axit H_o bằng phương pháp chỉ thị

Lấy loga của (29.13) và lưu ý $H_o = -lgh_o$ (29.15) ta có :

$$H_o = -lgh_o = lgK_b - lg \frac{[BH^+]}{[B]} \qquad (29.16)$$

Để xác định H_o cần biết tỉ số các nồng độ $\frac{[BH^+]}{[B]}$ và k_b. Tỉ số $\frac{[BH^+]}{[B]}$ có thể xác định bằng các phép chuẩn độ, còn k_b được xác định bằng phương pháp chỉ thị như sau :

Hammett đã chọn các dẫn xuất của nitroanilin làm chất chỉ thị và sắp xếp chúng theo thứ tự tính bazơ yếu dần.

Đầu tiên chọn chỉ thị B_1 có tính bazơ mạnh nhất, khi đó theo phương trình (29.11), nồng độ H^+ sẽ nhỏ nhất, do đó trong hệ thức (29.16) có thể coi H_o = pH, và từ (19.16) ta có :

$$\lg k_{b1} = pH + \lg \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Biết pH và tỉ số $[BH^+]/[B]$ từ thực nghiệm ta tính được k_{b1}.

Tiếp theo với chất chỉ thị B_2 có tính bazơ yếu hơn, do đó theo phương trình (29.11) H^+ sẽ có nồng độ cao hơn. Lúc này $H_o \neq pH$, do đó không thể xác định k_{b2} giống như trên. Trong trường hợp này k_{b2} được tính qua k_{b1} đã biết như sau :

$$K_{b1} = \frac{[B_1 H^+]}{[B_1] \cdot a_{H^+}} \cdot \frac{\gamma_{B_1 H^+}}{\gamma_{B_1}} ;$$

$$K_{b2} = \frac{[B_2 H^+]}{[B_2] \cdot a_{H^+}} \cdot \frac{\gamma_{B_2 H^+}}{\gamma_{B_2}}$$

Theo giả thiết của Hammett $\frac{\gamma_{B_1 H^+}}{\gamma_{B_1}} = \frac{\gamma_{B_2 H^+}}{\gamma_{B_2}}$

do đó $$K_{b2} = K_{b1} \times \frac{[B_1]}{[B_1 H^+]} \cdot \frac{[B_2 H^+]}{[B_2]}$$

Biết K_{b2} và $\frac{[B_2 H^+]}{[B_2]}$ dựa vào (29.16) ta tính được H_o của môi trường mới. Bằng cách như vậy ta xác định được H_o của dung dịch axit có nồng độ $[H^+]$ tăng dần. Các giá trị H_o của dung dịch nước của axit sunfuric được nêu ra ở bảng 29.1.

Bảng 29.1. ***Hàm axit H_o và H'_R của dung dịch nước của H_2SO_4***

H_2SO_4 %	H_o	H'_R	H_2SO_4 %	H_o	H'_R
5	0,11	−0,06	55	−3,91	−7,07
10	−0,31	−0,69	60	−4,46	−8,13
15	−0,66	−1,28	65	−5,08	−9,13
20	−1,01	−1,86	70	−5,80	−10,16
25	−1.37	−2,46	75	−6,56	–
30	−1,72	−3,10	80	−7,34	−11,84
35	−2,06	−3,82	85	−8,14	–
40	−2,41	−4,55	90	−8,92	−13,23
45	−2,85	−5,31	95	−9,85	−13,61
50	−3,38	−6,15	100	−12,2	–

29.5.2. Hàm H_R và hàm H'_R

Xét cân bằng của arylcacbinol và axit liên hợp trong môi trường axit :

$$(C_6H_5)_3COH + H^+ \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^+ + H_2O \qquad (29.17)$$

Đặc điểm của phản ứng này so với phản ứng của bazơ B đã xét là cùng với sự proton hóa có một phân tử nước bị tách ra. Cũng như trên ở đây ta có :

$$K_b = \frac{a_{R^+} \cdot a_{H_2O}}{a_{ROH} \cdot a_{H^+}} = \frac{[R^+] \cdot \gamma_{R^+}}{[ROH] \cdot \gamma_{ROH}} \cdot \frac{a_{H_2O}}{a_{H^+}} \qquad (29.18)$$

hoặc

$$\frac{[R^+]}{[ROH]} = K_b \frac{a_{H^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{\gamma_{ROH}}{\gamma_{R^+}} \qquad (29.19)$$

Lấy loga 2 vế và nếu kí hiệu :

$$H_R = -\lg \frac{a_{H^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{\gamma_{ROH}}{\gamma_{R^+}} \qquad (29.20)$$

ta sẽ có :

$$H_R = \lg K_b - \lg \frac{[R^+]}{[ROH]} = -pK_b - \lg \frac{[R^+]}{[ROH]} \qquad (29.21)$$

Nếu kí hiệu

$$H'_R = -\lg a_{H^+} \cdot \frac{\gamma_{ROH}}{\gamma_{R^+}} \qquad (29.22)$$

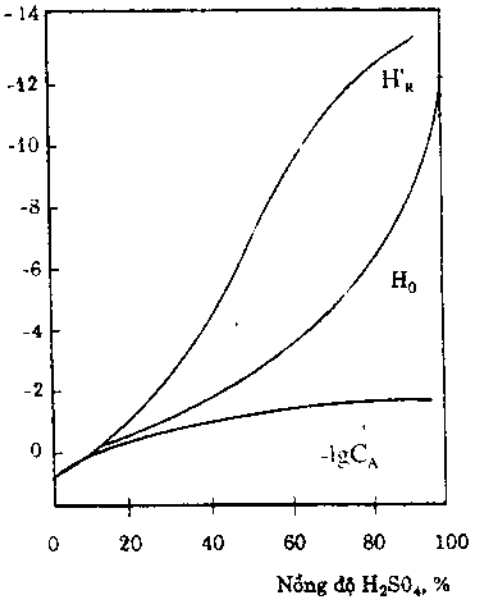
ta sẽ có :

$$H'_R = -pK_b - \lg \frac{[R^+]}{[ROH]} - \lg a_{H_2O} \qquad (29.23)$$

Hàm H_R và H'_R do Deno đưa ra năm 1955.

Các giá trị của hàm axit H_0 và H'_R của dung dịch nước của H_2SO_4 phụ thuộc vào nồng độ được đưa ra ở bảng 23.1 và trên đồ thị 29.4.

Từ hình (29.4) ta có nhận xét khi nồng độ H_2SO_4 tăng lên từ 0 ÷ 100%, $\lg C_A$ chỉ tăng lên khoảng một cấp, còn $-H_0$ tăng 12 cấp, $-H'_R$ tăng nhanh hơn nữa.



Hình 29.4.
Sự phụ thuộc các hàm axit H_0, H'_R và $-\lg C_A$ (C_A – nồng độ mol của H_2SO_4) vào nồng độ phần trăm của dung dịch H_2SO_4 trong nước.

29.5.3. Quan hệ giữa hằng số tốc độ phản ứng và các hàm axit

Cũng như trong phản ứng xúc tác proton xảy ra trong dung dịch loãng lgk phụ thuộc tuyến tính vào pH, có thể chứng minh trong dung dịch axit đậm đặc lgk phụ thuộc tuyến tính vào hàm axit.

Trường hợp I

Giả thiết phản ứng xảy ra theo cơ chế mà giai đoạn proton hóa chất phản ứng S xảy ra tương tự phản ứng (29.11)

$$S + H^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} SH^+ \text{ (nhanh)}$$

$$SH^+ \xrightarrow{k_2} \text{sản phẩm (chậm)} \qquad (29.24)$$

Tốc độ phản ứng được quyết định bởi giai đoạn chậm, do đó :

$$W = k_2[SH^+]$$

Giai đoạn đầu nhanh nên có thể xem là quá trình cân bằng với

$$K = \frac{a_{SH^+}}{a_S \cdot a_{H^+}} = \frac{[SH^+] \cdot \gamma_{SH^+}}{[S] \cdot \gamma_S \cdot a_{H^+}}$$

Suy ra $[SH^+] = \dfrac{K \cdot [S] \cdot \gamma_S \cdot a_{H^+}}{\gamma_{SH^+}}$ do đó $W = \dfrac{k_2 \cdot K \cdot [S] \cdot \gamma_S \cdot a_{H^+}}{\gamma_{SH^+}}$

Mặt khác, phản ứng là bậc 1 đối với S nên $W = k\,[S]$,

suy ra

$$k = k_2 \cdot K \cdot a_{H^+} \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \qquad (29.25)$$

Theo giả thiết của Hammett, nếu chấp nhận $\dfrac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} = \dfrac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$

thì từ (29.14) ta có :

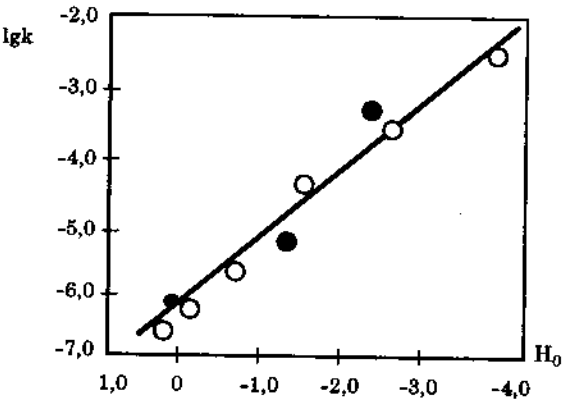
$$h_o = a_{H^+} \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}}$$

Lấy loga phương trình (29.25) và lưu ý $H_o = -\lg H_o$ ta nhận được :

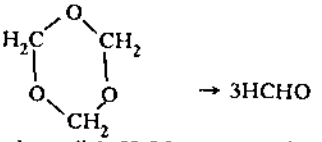
$$\lg k = \lg k_2.K - H_o \qquad (29.26)$$

Như vậy lgk phụ thuộc tuyến tính vào H_o với độ dốc của đường biểu diễn bằng −1.

Để làm ví dụ, trên hình (29.5) trình bày đồ thị lgk – H_o đối với phản ứng phân hủy trioxan xúc tác bởi axit.



Hình 29.5.
Đồ thị lgk – H_o của phản ứng phân hủy trioxan được xúc tác bởi axit



o – dung dịch H_2SO_4 trong nước
● – dung dịch HCl trong nước

Trường hợp II :

Nếu giả thiết phản ứng xảy ra theo cơ chế mà giai đoạn proton hóa chất phản ứng xảy ra tương tự phản ứng (29.17), ta có :

$$ROH + H^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} R^+ + H_2O \qquad \text{(nhanh)}$$

$$R^+ \xrightarrow{k_2} \text{sản phẩm} \qquad \text{(chậm)} \qquad (29.27)$$

Cũng lí luận như trường hợp I, ta có :

$$W = k_2[R^+]$$

$$K = \frac{a_{R^+} \cdot a_{H_2O}}{a_{ROH} \cdot a_{H^+}} = \frac{a_{H_2O}[R^+] \cdot \gamma_{R^+}}{a_{H^+} \cdot [ROH] \cdot \gamma_{ROH}}$$

$$[R^+] = \frac{K \cdot a_{H^+} \cdot [ROH] \cdot \gamma_{ROH}}{a_{H_2O} \cdot \gamma_{R^+}}$$

do đó $$W = k_2 \cdot K \frac{\gamma_{ROH} \cdot a_{H^+}}{a_{H_2O} \cdot \gamma_{R^+}} [ROH] = k[ROH]$$

với $$k = k_2 K \cdot \frac{\gamma_{ROH} \cdot a_{H^+}}{a_{H_2O} \cdot \gamma_{R^+}}$$

Lấy loga của 2 vế và lưu ý đến (29.20) ta được :

$$\lg k = \lg k_2 K - H_R \qquad (29.28)$$

Như vậy lgk phụ thuộc tuyến tính vào H_R và độ dốc của đường biểu diễn lgk - H_R bằng -1.

Xúc tác axit bazơ trong dung dịch là một bộ phận quan trọng trong xúc tác đồng thể. Lí thuyết xúc tác axit - bazơ đạt được những thành tựu đáng kể, nó cho phép giải thích được phần lớn các kết quả thí nghiệm, đồng thời trong nhiều trường hợp cho phép dự đoán khả năng xúc tác của chất xúc tác axit - bazơ. Sự dự đoán này dựa trên mối quan hệ giữa hoạt tính xúc tác và lực axit hay lực bazơ (hệ thức Bronsted). Xúc tác axit bazơ cũng có nhiều ứng dụng thực tiễn. Các phản ứng dị li quan trọng như đồng phân hóa, hiđrat hóa, đehiđrat hóa, thủy phân, ankyl hóa, este hóa v.v... được xúc tác bằng các axit hoặc bazơ. Một số phản ứng có thể xảy ra trong dung dịch loãng, khi có thể dùng pH để đặc trưng cho độ axit, một số khác chỉ có thể xảy ra trong dung dịch đậm đặc, thước đo của độ axit lúc này là hàm axit.

Ví dụ điển hình của xúc tác axit đậm đặc là phản ứng nitro hóa các hợp chất thơm. Trong môi trường axit mạnh xảy ra sự proton hóa axit nitric, tạo thành ion $H_2NO_3^+$, ion này phân hủy chậm thành ion NO_2^+ là tác nhân nitro hóa theo phản ứng :

$$H_2NO_3^+ \rightarrow NO_2^+ + H_2O$$

Trong môi trường axit mạnh đậm đặc, ví dụ hỗn hợp $HNO_3 + H_2SO_4$, quá trình tạo ra NO_2^+ xảy ra nhanh và phản ứng giữa NO_2^+ và hợp chất thơm là giai đoạn quyết định tốc độ.

§30. XÚC TÁC PHỨC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

30.1. Sơ lược về cấu tạo phức chất

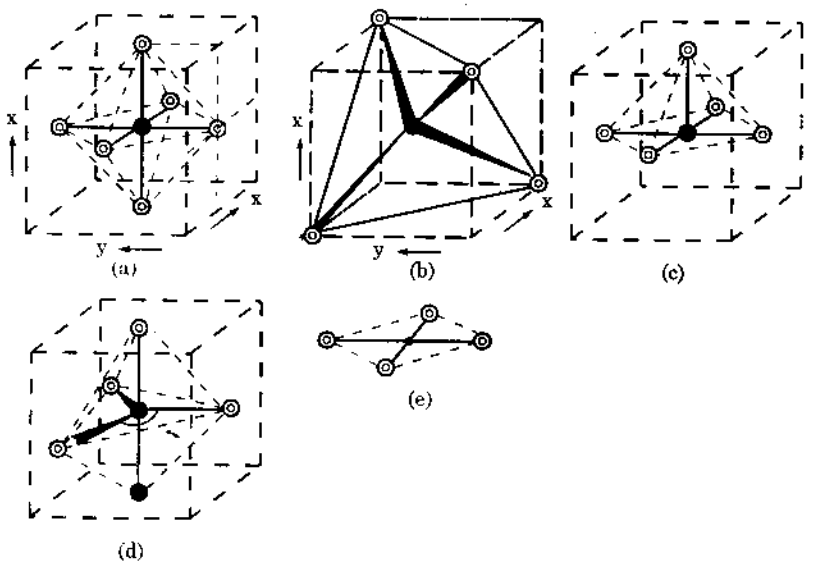
30.1.1. Cấu hình không gian

Phức chất là những hợp chất gồm một nguyên tử hoặc ion trung tâm ở giữa (kim loại) được bao quanh bởi các phối tử. Số phối tử xung quanh nguyên tử hoặc ion trung tâm được gọi là số phối trí. Số phối trí về nguyên tắc có thể thay đổi từ 2 đến 12. Trong số các nguyên tử trung tâm, các kim loại chuyển tiếp có vai trò đặc biệt quan trọng, đó là các nguyên tố có lớp electron d hoặc f chưa đầy. Về mặt xúc tác người ta quan tâm đặc biệt đến các kim loại d chuyển tiếp. Phức kim loại chuyển tiếp có nhiều ý nghĩa đối với xúc tác vì các lí do sau :

- Khả năng hình thành liên kết của kim loại chuyển tiếp lớn ;

- Tính đa dạng của các phối tử ;
- Ảnh hưởng của phối tử đến tính chất của phức ;
- Khả năng biến đổi hóa trị (số oxi hóa) của kim loại ;
- Khả năng biến đổi số phối trí.

Các cấu hình không gian thường gặp của phức kim loại chuyển tiếp được trình bày trên hình 30.1.



Hình 30.1.
Cấu hình không gian của phức kim loại chuyển tiếp :
a) bát diện ; b) tứ diện ; c) hình chóp ; d) lưỡng chóp tam giác ; e) vuông phẳng.

Theo lí thuyết cấu tạo, các cấu hình không gian đó tương ứng với các kiểu lai hóa các obitan của nguyên tử kim loại như được trình bày ở bảng 30.1.

Bảng 30.1. ***Cấu hình không gian và kiểu lai hóa***

Cấu hình không gian	Obitan tham gia liên kết	Kiểu lai hóa	d_{max}
Bát diện	$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z	d^2sp^3	d^6
Tứ diện	d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, s, p_x, p_y, p_z	d^3s, sp^3	d^{10}
Lưỡng chóp tam giác	s, p_x, p_y, p_z, $d_{x^2-y^2}$	dsp^3	d^8
Chóp vuông	s, p_x, p_y, p_z, $d_{x^2-y^2}$	dsp^3	d^8
Vuông phẳng	s, p_x, p_y, $d_{x^2-y^2}$	dsp^2	d^8

Cột cuối cùng của bảng trên là số electron d_{max} tối đa có thể có mặt trong kim loại. Cách tính d_{max} như sau :

Lấy ví dụ phức bát diện. Vì các obitan của kim loại tham gia liên kết σ phải trống để nhận electron từ phối tử, ở đây $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} phải trống, do đó $d_{max} = 10 - 4 = 6$. Ví dụ trong phức bát diện $Cr(CO)_6Cr$ có cấu hình electron d^6. Một ví dụ khác là phức tứ diện đòi hỏi lai hóa sp^3, ở đây obitan d không được sử dụng, do đó $d_{max} = 10 - 0 = 10$. Ví dụ trong phức tứ diện Ni $(CO)_4$, Ni có cấu hình d^{10}.

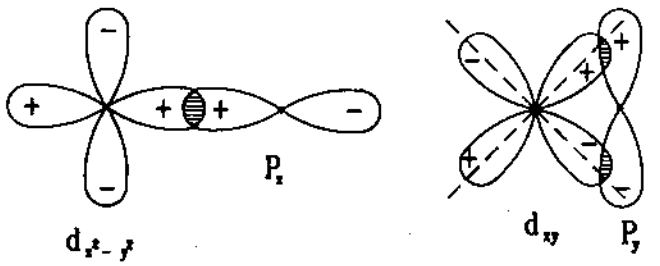
30.1.2. Phân loại các phối tử

Phối tử là nguyên tử, ion hoặc phân tử có khả năng liên kết phối trí với nguyên tử trung tâm. Đối với các phối tử không vòng càng có thể phân loại như sau :

1. Các phối tử kiểu NH_3, H_2O có một cặp electron không phân chia có khả năng tạo liên kết σ với kim loại, trong đó phối tử đóng vai trò cho electron (bazơ Lewis) còn kim loại nhận electron (axit Lewis).

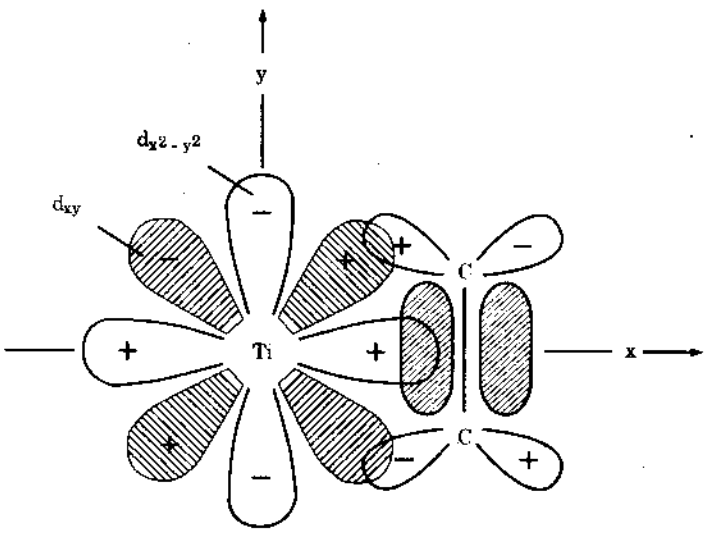
2. Các phối tử kiểu H, gốc ankyl R có một electron không ghép đôi, cùng với 1 electron của kim loại hình thành liên kết σ. Như vậy 1 electron của kim loại chuyển từ obitan không liên kết sang obitan liên kết, nghĩa là kim loại bị oxi hóa.

3. Các phối tử kiểu Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, có hai obitan đầy hoặc hơn, có khả năng tương tác với hai obitan trống của kim loại như được biểu diễn trên hình 30.2. Ở đây obitan p_x đầy của Cl^- tương tác với obitan $d_{x^2-y^2}$ trống của kim loại tạo thành liên kết σ, còn obitan p_y đầy của Cl^- tương tác với obitan d_{xy} trống của kim loại tạo thành liên kết π hay còn gọi là π cho để nhấn mạnh việc phối tử cho electron.



Hình 30.2.
Sự hình thành liên kết σ và π cho giữa kim loại và các phối tử kiểu Cl^-, Br^-, I^-, OH^-

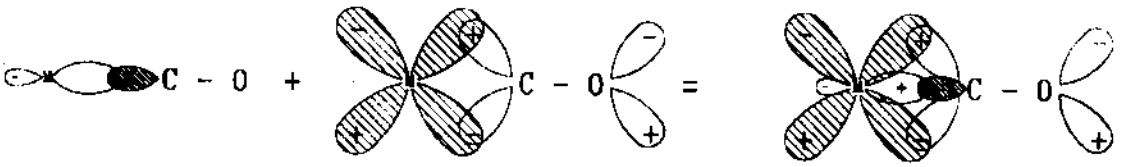
4. Các phối tử là các phân tử kiểu CO, olefin, photphin, bên cạnh các obitan đầy còn có các obitan trống có khả năng tham gia liên kết với kim loại.



Hình 30.3.
Sơ đồ hình thành liên kết σ và π giữa kim loại và phối tử C_2H_4. Trục C – C thẳng góc với trục kim loại – phối tử

Trên hình 30.3 trình bày sơ đồ hình thành liên kết giữa kim loại và phối tử C_2H_4. Trong trường hợp này obitan π đầy (gạch chéo) của etilen tương tác với obitan $d_{x^2-y^2}$ trống của kim loại tạo thành liên kết σ (không đổi dấu hàm sóng khi quay 180^o xung quanh trục liên kết), còn obitan π^* phản liên kết trống của etilen tương tác với obitan đầy d_{xy} của kim loại, tạo thành liên kết π hay còn gọi là π nhận hoặc liên kết chuyển ngược electron để chỉ việc phối tử nhận electron từ kim loại.

Cũng tương tự như vậy, sơ đồ hình thành liên kết giữa kim loại và phối tử CO được trình bày trên hình 30.4.



liên kết σ (a) liên kết π (b) liên kết σ/π (c)

Hình 30.4.
Sơ đồ hình thành liên kết σ và π giữa kim loại và phối tử CO.
M–C–O nằm trên một đường thẳng.

Ở đây liên kết σ được hình thành do sự xen phủ giữa obitan σ trống của kim loại với cặp electron không phân chia của nguyên tử cacbon, còn liên kết π được hình thành do sự xen phủ giữa obitan đầy d_{xy} của kim loại với obitan trống π^* của CO.

Khi trở thành phối tử trong phức, độ bền của các liên kết C = C và C = O giảm, đó là vì mật độ electron trong các obitan liên kết của các phân tử này giảm, trong khi đó mật độ electron trong các obitan phản liên kết tăng. Điều này được thể hiện qua tần số dao động. Chẳng hạn đối với phân tử CO tự do $\nu_{CO} = 2143 cm^{-1}$, còn đối với các hợp chất cacbonyl như $(Cr(CO)_6$, $Fe(CO_3)[P(C_6H_5)_3]_2$ $\nu_{CO} = 1800 \div 2100\ cm^{-1}$ (liên kết càng bền thì ν càng lớn). Đây là một nguyên nhân gây ra hiệu ứng xúc tác của các phức kim loại chuyển tiếp.

Ngoài ra các phối tử có nối đôi liên hợp như butađien, các hợp chất thơm là các cấu trúc cộng hưởng được xây dựng từ các obitan p, có kiểu đối xứng của liên kết π, có khả năng tạo liên kết π nhận với kim loại.

Photphin cũng là một phối tử phổ biến trong các chất xúc tác. Ở đây cặp electron không phân chia của obitan lai hóa sp^3 của photpho tham gia liên kết σ với kim loại, còn các obitan d trống của photpho nhận electron từ kim loại tạo ra liên kết π nhận.

30.2. Các phản ứng xúc tác phức kim loại chuyển tiếp

Thông thường các quá trình xúc tác phức kim loại chuyển tiếp bao gồm các phản ứng cơ bản sau đây : trao đổi phối tử, cộng oxi hóa, dịch chuyển phối tử (phản ứng xâm nhập) và tách khử.

30.2.1. Trao đổi phối tử

Trao đổi phối tử là bước đầu tiên đưa phân tử phản ứng vào trạng thái hoạt động. Giả thiết có phản ứng giữa 2 phân tử A và B được xúc tác bởi phức cơ kim ML_n trong đó M là kim loại, L là phối tử. Sự hoạt hóa bắt đầu khi A và B tham gia vào cầu phối trí của phức, do đó đòi hỏi phức phải giải phóng 2 phối tử L theo sơ đồ :

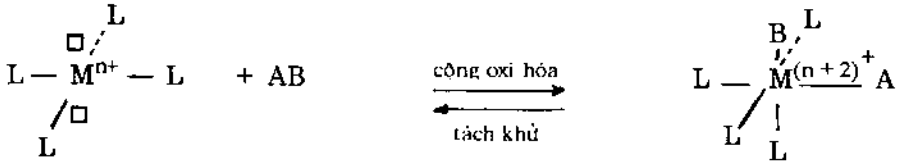
$$ML_n \rightarrow ML_{n-2}\square_2 + 2L.$$

Ở đây $\square$ kí hiệu vị trí trống phối tử, tiếp đó A và B thế vào 2 vị trí trống, tạo ra phức $ML_{n-2}AB$.

30.2.2. Phản ứng cộng oxi hóa và tách khử

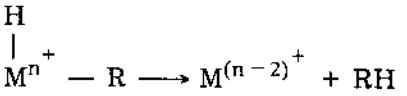
Nếu phối tử trao đổi là các phân tử trung hòa kiểu CO, C_2H_4 thì khi cộng vào phức nó không làm thay đổi đáng kể mật độ electron của kim loại trung tâm, nghĩa là không làm thay đổi số oxi hóa của kim loại. Điều này phần nào tương tự như sự "hấp thụ không phân li" trong xúc tác dị thể.

Ngược lại, nếu phối tử là các phân tử khi cộng hợp vào phức kèm theo sự phân li, ví dụ H_2, HI, CH_3I thì kim loại cần phải cung cấp 2 electron để tiếp nhận 2 phối tử nghĩa là kim loại bị oxi hóa, và số oxi hóa của nó tăng 2. Trong trường hợp này phản ứng được gọi là cộng oxi hóa, có phần nào tương tự như sự hấp phụ phân li trong xúc tác dị thể và được biểu diễn trên hình 30.5.

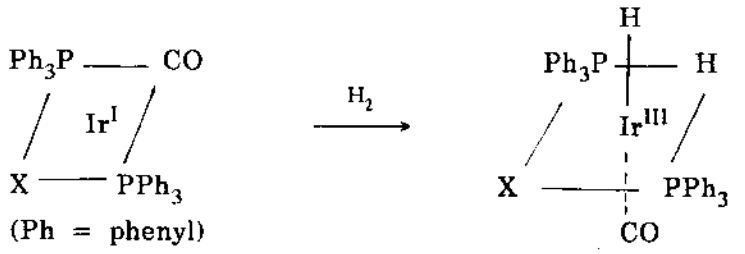


Hình 30.5

Ngược với phản ứng cộng oxi hóa là phản ứng tách khử trong đó 2 phối tử A và B kết hợp với nhau và tách ra khỏi phức và số oxi hóa của kim loại giảm 2. Phản ứng tách khử là giai đoạn cuối cùng tách sản phẩm của chu trình xúc tác. Để dễ hình dung phản ứng tách khử có thể biểu diễn bởi sơ đồ đơn giản như sau :

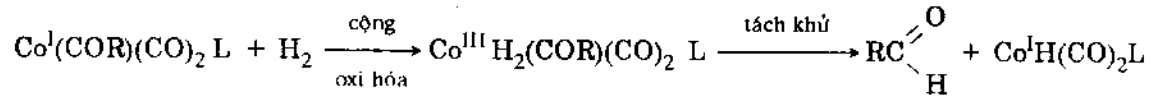


Ví dụ về phản ứng cộng oxi hóa : phức Vaska IrX (CO) $(PPh_3)_2$ có khả năng cộng các phân tử bé như H_2, HX, O_2, X_2 chuyển thành phức bát diện Ir (III) (xem hình 30.6).



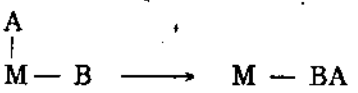
Hình 30.6

Ví dụ về phản ứng tách khử : Phản ứng hiđrofomyl hóa (tổng hợp oxo) được xúc tác bởi phức coban :



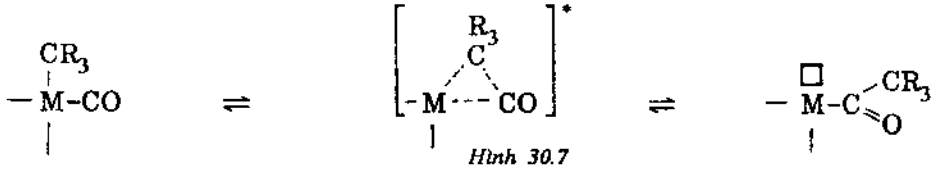
30.2.3. Phản ứng xâm nhập và dịch chuyển phối tử

Đây là phản ứng cơ bản của mọi quá trình xúc tác được biểu diễn bởi sơ đồ :



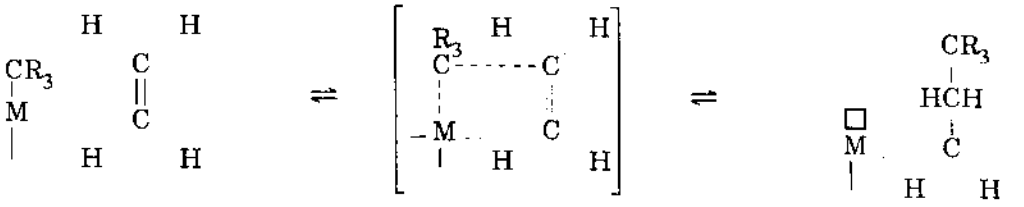
trong đó một phối tử (B) xâm nhập vào giữa kim loại (M) và một phối tử khác (A)

Phản ứng xâm nhập có thể thực hiện qua trạng thái chuyển tiếp 3 cạnh, ví dụ phản ứng xâm nhập phối tử CO (hình 30.7).



Hình 30.7

Phản ứng cũng có thể thực hiện qua trạng thái chuyển tiếp 4 cạnh, ví dụ trong quá trình trùng hợp Ziegler – Natta xảy ra phản ứng sau đây (hình 30.8).



Hình 30.8

Các phản ứng trên gọi là phản ứng xâm nhập cis vì 2 phối tử có liên quan nằm cạnh nhau trong cầu phối trí. Trong phản ứng trùng hợp Ziegler-Natta, ở trạng thái chuyển tiếp 4 cạnh ta thấy rằng kim loại M và gốc ankyl CR_3 liên kết về một phía của nối đôi C = C, chúng nằm trong mặt phẳng tạo bởi các obitan liên kết σ và π của etilen.

30.3. Xúc tác phức kim loại chuyển tiếp trong công nghiệp

Hiện nay xúc tác phức kim loại chuyển tiếp được sử dụng ở quy mô công nghiệp trong các quy trình chủ yếu sau đây :

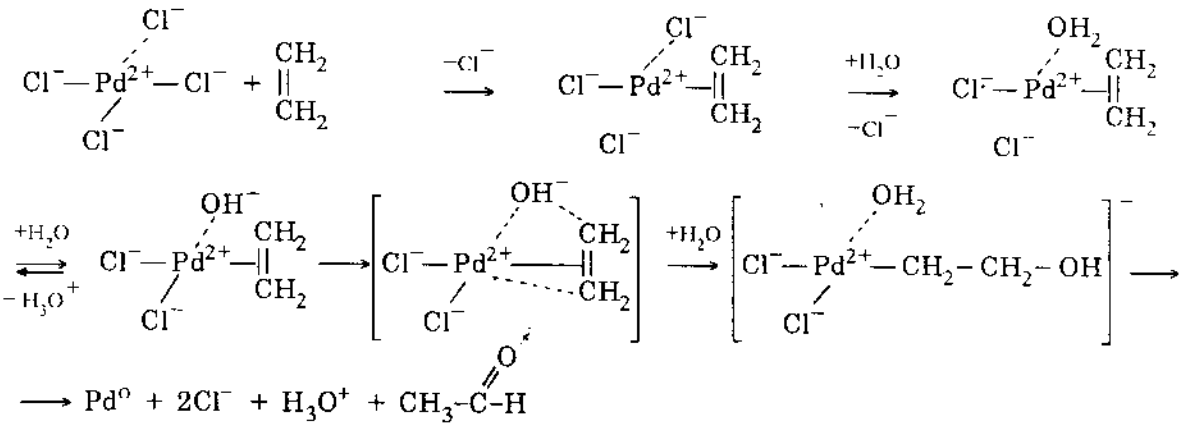
Oxi hóa etilen thành axetanđehit (quá trình Wacker), tổng hợp vinyl axetat, tổng hợp oxo (hiđrofomyl hóa olefin), cacbonyl hóa metanol thành axit axetic, trùng hợp cao phân tử (xúc tác Ziegle – Natta)

30.3.1. Quá trình Wacker

Đó là quy trình oxi hóa etilen thành axetanđehit được xúc tác bởi dung dịch muối $PdCl_2$ khi có mặt $CuCl_2$. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ tổng cộng :

$$C_2H_4 + H_2O + PdCl_2 \rightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$
$$Pd + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$
$$2CuCl + 1/2O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$
$$C_2H_4 + 1/2O_2 \rightarrow CH_3CHO$$

Cơ chế phản ứng được mô tả như sau : ion $PdCl_4^{2-}$ khi có mặt etilen tạo ra phức π PdII – olefin có cấu trúc của muối xede, phức này thủy phân tạo thành axetanđehit (hình 30.9)

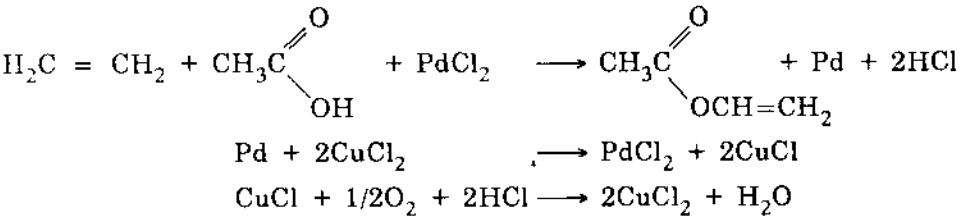


Hình 30.9

Phản ứng xảy ra ở khoảng 110°C, 5atm, môi trường nước, hiệu suất 85%.

30.3.2. Tổng hợp vinyl axetat

Cũng với hệ xúc tác $PdCl_2/CuCl_2$, từ etilen và axit axetic có thể thu được vinyl axetat theo sơ đồ tổng cộng.

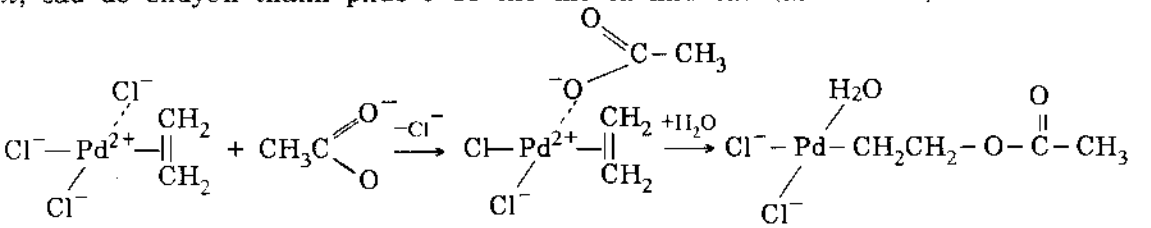


$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

$$CuCl + 1/2O_2 + 2HCl \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Vì sản phẩm của phản ứng là nước, cho nên quá trình Wacker cũng xảy ra cho sản phẩm phụ là axetanđehit.

Cơ chế phản ứng được giả thiết tương tự quá trình Wacker mà sự hình thành phức π, sau đó chuyển thành phức σ có thể mô tả như sau (hình 30.10).

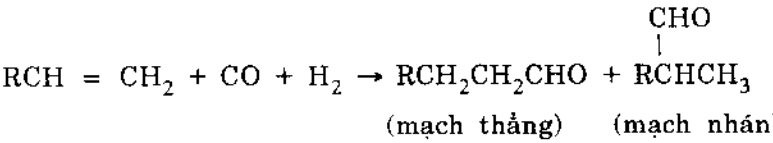


Hình 30.10

Quá trình tiến hành ở khoảng 130°C , 30atm, môi trường nước.

30.3.3. Tổng hợp oxo (hidrofomyl hóa olefin)

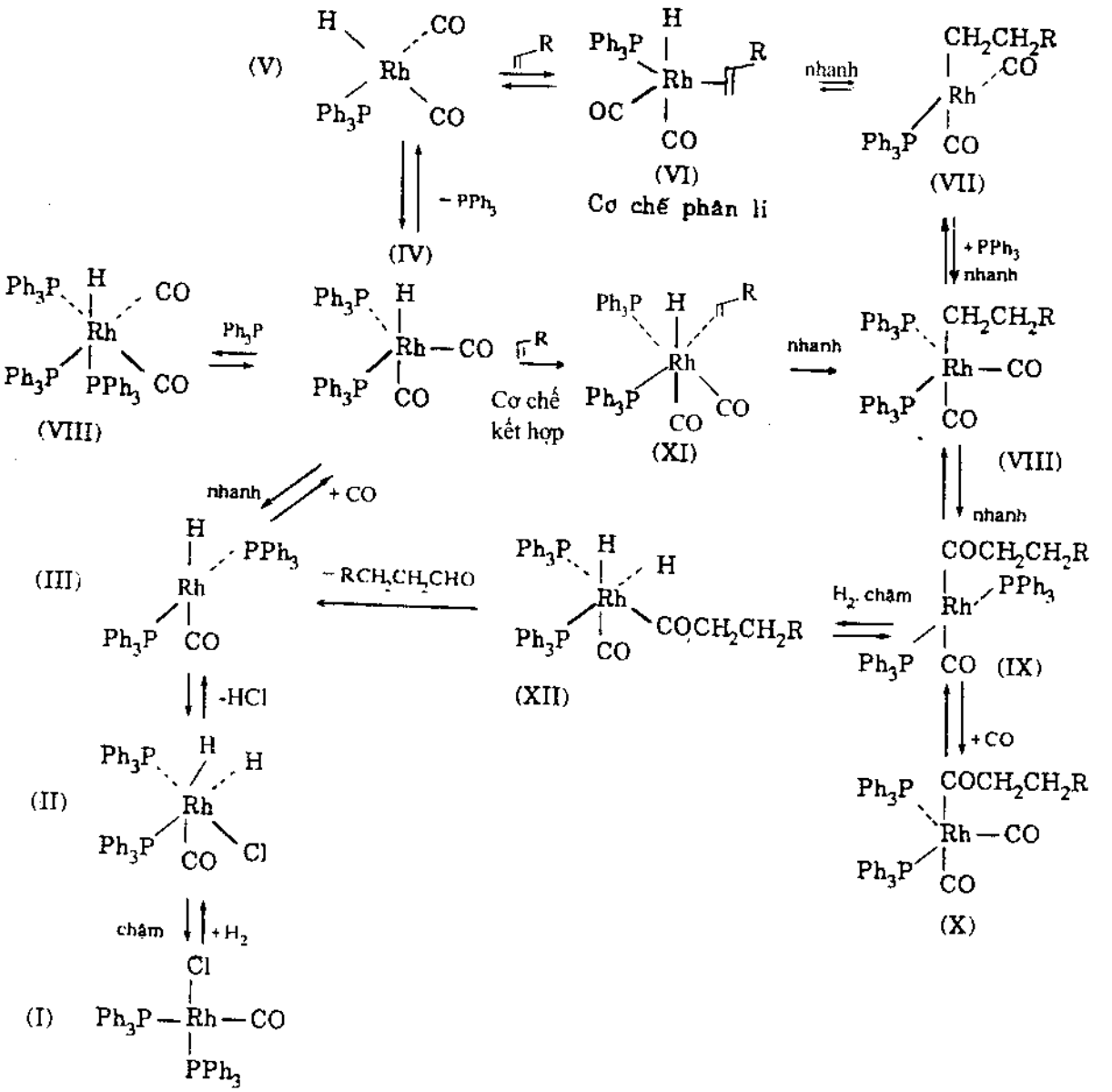
Tổng hợp oxo còn gọi là hiđrofomyl hóa olefin là quá trình tổng hợp anđehit mạch thẳng và mạch nhánh từ olefin, CO và H_2 theo phương trình phản ứng.



(mạch thẳng) (mạch nhánh)

Thuật ngữ tổng hợp oxo có nghĩa là kết hợp oxi vào nối đôi, không chính xác bằng thuật ngữ hiđrofomyl hóa, có nghĩa là kết hợp nguyên tử H và gốc fomyl CHO vào nối đôi. Phản ứng này được Roelen (Đức) tìm ra năm 1938, được thực hiện ở quy mô công nghiệp rất lớn (4,5 triệu tấn anđehit/năm hiện nay) nhờ sử dụng các chất xúc tác phức của coban và rođi. Olefin được dùng chủ yếu là propilen. So với xúc tác coban thì xúc tác rođi cho phép thực hiện phản ứng ở điều kiện mềm hơn (80 – 100°C, 15 – 25atm) và cho sản phẩm có chất lượng tốt hơn (tỉ lệ anđehit mạch thẳng /mạch nhánh cao hơn n/iso 10 ÷ 14/1)

Cơ chế tổng hợp oxo bằng xúc tác $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ được trình bày ở trên hình 30.11. Tùy điều kiện phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế phân li hoặc cơ chế kết hợp. Nhìn vào sơ đồ ta thấy đường đi của phản ứng phụ thuộc vào cân bằng giữa các phức XIII, IV, và V. Nếu PPh_3 dư, cân bằng chuyển dịch về phía tăng nồng độ phức IV thì



Hình 30.11.

Cơ chế tổng hợp oxo được xúc tác bởi phức photphyl của rođi.
Để đơn giản chỉ đưa ra cơ chế hình thành anđehit mạch thẳng (Ph = phenyl)

phản ứng chủ yếu xảy ra theo cơ chế gọi là kết hợp với chu trình IV, XI, VIII, IX, XII, III, IV. Nếu nồng độ PPh_3 quá dư thừa thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo ra phức XIII làm cho tốc độ phản ứng giảm xuống.

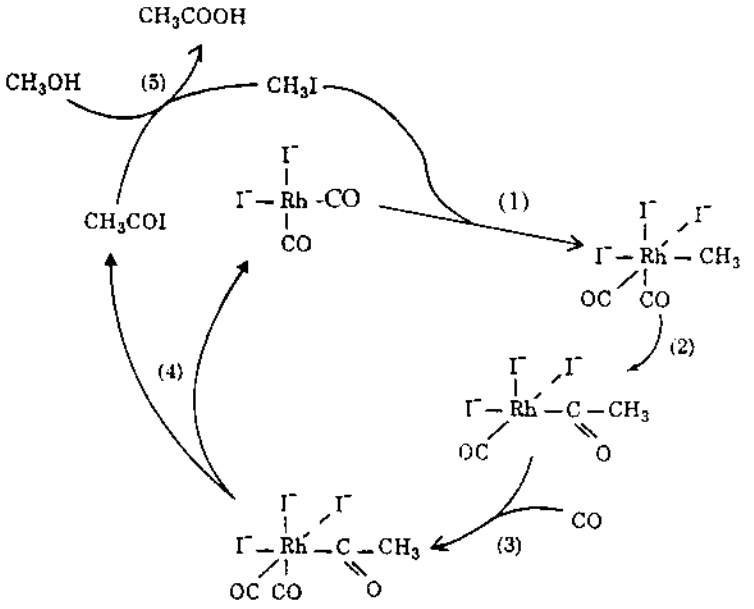
Các phức hình thành do sự cộng hợp olefin (VI và XI), nhanh chóng chuyển thành các phức ankyl VII và VIII. Tiếp theo là phản ứng xâm nhập và dịch chuyển phối tử CO tạo ra phức vuông phẳng IX, phức này cộng oxi hóa với H_2 tạo ra phức XII trong đó Rh có số oxi hóa 3. Tiếp theo là phản ứng tách khử, sản phẩm là anđehit được tách ra và phức III, trong đó Rh có số oxi hóa 1 được phục hồi. Trong phản ứng hiđrofomyl hóa tỉ lệ CO/H_2 bằng 1 : 1. Nếu CO dư thừa có thể đưa đến việc tạo ra phức X, điều này giải thích tác dụng ức chế của CO đối với phản ứng.

30.3.4. Cacbonyl hóa metanol thành axit axetic

Phản ứng xảy ra theo phương trình $CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$

Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ 150 - 175°C, áp suất 1 - 15atm. Phản ứng xảy ra trong dung dịch với sự có mặt của CH_3I đóng vai trò chất xúc tiến, chất xúc tác là phức rodi, $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ hoặc anion $Rh(CO)_2I_2^-$.

Cơ chế phản ứng có thể mô tả bởi chu trình sau đây.



Hình 30.12.
Cơ chế cacbonyl hóa metanol thành axit axetic.

(1) Cộng oxi hóa CH_3I vào anion phức $Rh(CO)_2I_2^-$
(2) Phản ứng xâm nhập CO vào giữa liên kết Rh - CH_3.
(3) Liên kết CO vào phức.
(4) Phản ứng tách khử CH_3COI và phục hồi phức $Rh(CO)_2I_2^-$
(5) $CH_3COI + CH_3OH \rightarrow CH_3COOH + CH_3I$

So với chất xúc tác CoI_2 dùng trước đây trong điều kiện phản ứng 210 - 250°C và 470 - 670 atm thì xúc tác phức rodi hoạt động trong điều kiện mềm hơn cho phép bù đắp giá thành cao của chất xúc tác. Với việc metanol trở thành nguyên liệu công nghiệp thì đây sẽ là phương pháp chủ yếu sản xuất axit axetic.

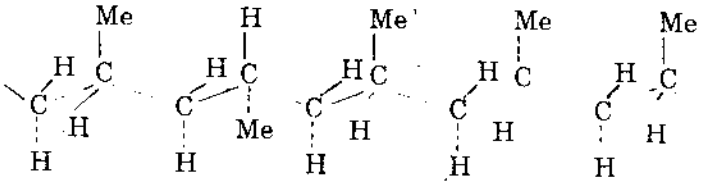
30.3.5. Phản ứng trùng hợp α-olefin, xúc tác Ziegler Natta điều hòa lập thể

Theo định nghĩa chất xúc tác Ziegler là những hệ bao gồm hai thành phần, một là các ankyl, hiđrua hoặc halogenua kim loại nhóm I - III, hai là các muối kim loại chuyển tiếp nhóm IV - VIII. Chất xúc tác Ziegler có thể là những hệ đồng thể hoặc dị thể. Những hệ có hiệu quả và được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp hiện nay, đặc biệt để điều chế polipropilen dạng isotactic là hệ dị thể trên cơ sở các muối titan. Một trong những hệ đó là $\alpha TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ hoặc $Al(C_2H_5)_2Cl$.

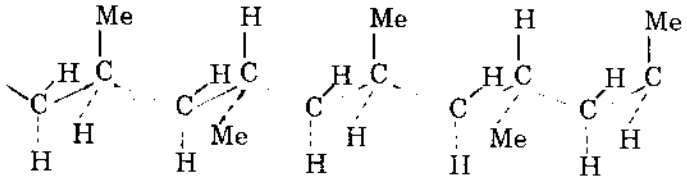
Tuy là hệ dị thể ($\alpha TiCl_3$ ở dạng tinh thể) nhưng cơ chế phản ứng rất gần với các hệ đồng thể, do đó ta có thể xem xét ở đây.

Về cấu hình không gian polipropilen có thể tồn tại ở 3 dạng khác nhau : atactic, sindiotactic và isotactic như được biểu diễn trên hình 30.13.

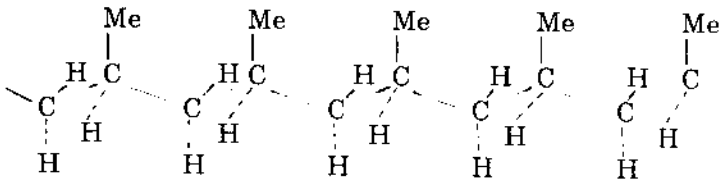
Polime atactic



Polime sindiotactic



Polime isotactic

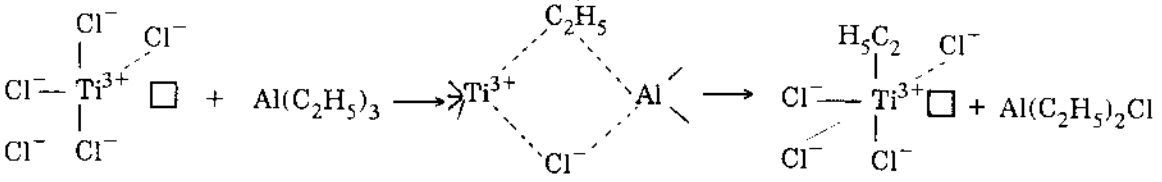


Hình 30.13.

Các cấu hình khác nhau của polipropilen khi trùng hợp thẳng theo kiểu "đầu gối đuôi".

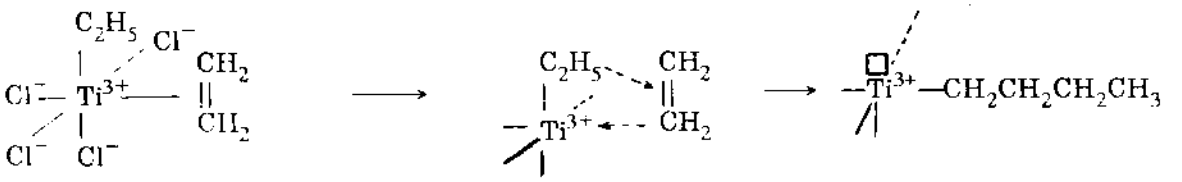
3 dạng này giống nhau ở chỗ các monome sắp xếp theo kiểu đầu nối đuôi, có nghĩa là cacbon bậc 3 (chứa nhóm metyl) nối vào cacbon bậc 2 một cách đều đặn, nhưng khác nhau ở sự định hướng của nhóm metyl. Ở dạng atactic nhóm metyl hướng về 2 phía của mạch cacbon một cách ngẫu nhiên ; ở dạng sindiotactic nhóm metyl hướng về 2 phía của mạch cacbon nhưng theo một trật tự nhất định ; ở dạng isotactic nhóm metyl chỉ hướng về một phía của mạch cacbon. Ưu việt của chất xúc tác Ziegler – Natta là nó cho phép thu được polime ở dạng isotactic có tính điều hòa lập thể cao, do đó có tính chất cơ lí tốt hơn (độ tinh thể cao hơn, khối lượng riêng và môđun đàn hồi lớn hơn...)

Dưới đây ta khảo sát phản ứng với hệ xúc tác $\alpha TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$, phản ứng được tiến hành trong dung dịch, dung môi thường là n – hexan, bột $\alpha TiCl_3$ nằm ở dạng huyền phù, nhiệt độ phản ứng 75 – 120°C, áp suất khoảng 10atm. Cơ chế phản ứng do Cossee và Arlman đề xuất (1964), cho đến nay được xem là hợp lí nhất, có thể tóm tắt như sau. Phản ứng trùng hợp là phản ứng xâm nhập cis xảy ra trên các trung tâm bề mặt $TiCl_3$. Ion Ti^{3+} trong tinh thể $TiCl_3$ nằm ở trạng thái phối tử bát diện, nhưng vì ở trên bề mặt nên nó được bao quanh bởi 5 phối tử Cl^- còn một phối tử trống. Sự trao đổi phối tử với $Al(C_2H_5)_3$ xảy ra qua phức cấu trung gian theo sơ đồ (hình 30.14).



Hình 30.14

Tiếp đó olefin tấn công vào vị trí trống tạo ra phức π, rồi phức π chuyển thành phức σ nhờ phản ứng xâm nhập cis :

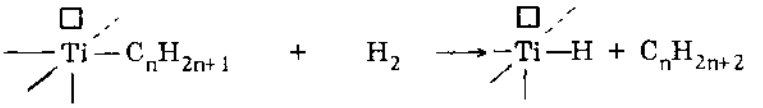


(phức π) (phức σ)

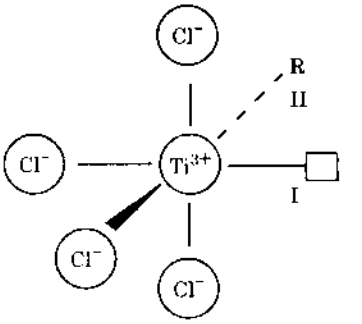
Hình 30.15

Kết quả thu được nhóm ankyl dài hơn ở bên cạnh một vị trí trống trong cầu phối trí của Ti. Phản ứng lại lặp lại như trên với sự tạo thành mạch polime ngày càng dài hơn liên kết với trung tâm Ti trên bề mặt.

Trong quá trình này người ta dùng hiđro để điều chỉnh độ trùng hợp vì hiđro tham gia phản ứng đứt mạch :



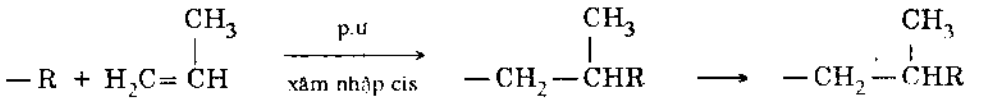
Cơ chế trên cho phép giải thích được những nét cơ bản của quá trình trùng hợp olefin nói chung. Tuy nhiên để giải thích được tính điều hòa lập thể của xúc tác Ziegler–Natta trong việc trùng hợp propilen (polime ở dạng isotactic) thì còn phải dựa vào cấu trúc không gian của $TiCl_3$ và hiệu ứng không gian của việc định hướng phân tử monome lên bề mặt. Cấu phối trí của phức xúc tác trên bề mặt được biểu diễn trên hình 30.16.



Hình 30.16

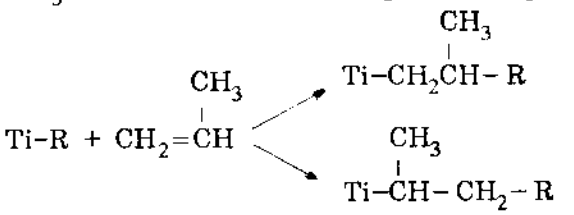
Phức xúc tác trên bề mặt α - $TiCl_3$
R - nhóm ankyl (mạch polime)
□ - vị trí trống phối tử

Theo mô hình của Cossee, do sự vướng không gian khác nhau, hai vị trí I và II không tương đương nhau. I là vị trí tấn công của monome, còn II là vị trí của nhóm ankyl (mạch polime). Nếu R buộc phải chuyển sang vị trí I do kết quả của phản ứng xâm nhập cis thì nó sẽ nhanh chóng trở về vị trí II (sau khi được nối thêm 1 monome) và I được giải phóng để tiếp nhận monome tiếp theo. Như vậy monome luôn tấn công vào 1 vị trí xác định trên bề mặt tinh thể. Nếu monome là propilen thì đòi hỏi trên có thể biểu diễn bởi sơ đồ :



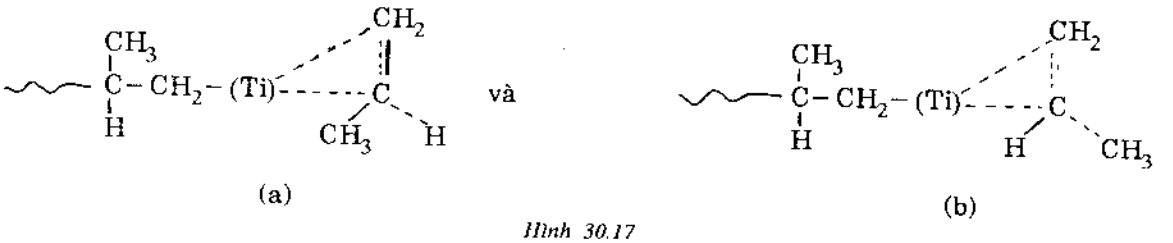
(II) (I) (I) (II)

Khi tấn công vào vị trí (I) phân tử propilen định hướng sao cho khi hình thành liên kết σ, nhóm CH_3 nằm xa kim loại. Chẳng hạn trong hai cách định hướng sau đây :



thì cách (a) là thuận lợi hơn, ít vướng không gian hơn, điều này giải thích tính trật tự "đầu nối đuôi" trong quá trình trùng hợp.

Để nhận được polime có dạng isotactic, ngoài sự định hướng của monome theo trục liên kết Ti-C-C thì nhóm CH_3 còn phải định hướng về phía xác định của mạch cacbon. Chẳng hạn trong hai cách dưới đây (hình 30.17).



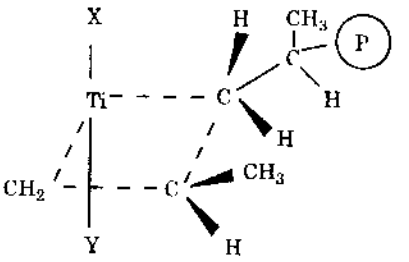
(a) (b)

Hình 30.17

nhóm CH_3 chỉ định hướng theo cách a (hình 30.18).

Điều này có nghĩa là khi nhóm CH_3 tới gần phối tử X của Ti ít gây cản trở không gian hơn so với phối tử Y (CH_3 hướng về phía X)

Như vậy, ưu điểm của xúc tác Ziegler- Natta là nó tạo ra được những trung tâm có cấu hình không gian xác định, cho phép monome tấn công vào những vị trí xác định vừa theo trục liên kết, vừa theo vị trí nhóm thế xung quanh trục liên kết. Điều đó đưa đến sự tạo ra sản phẩm polime có cấu trúc isotactic điều hòa lập thể.



Hình 30.18.
Sự định hướng của nhóm CH_3 của propilen trong phức xúc tác theo cách (a) khi X ít cản trở không gian hơn so với Y.

§31. XÚC TÁC ENZIM

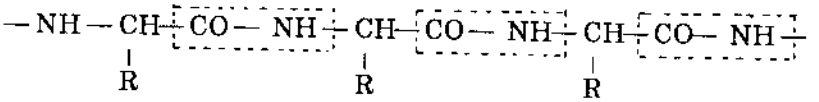
31.1. Tính chất chung và phân loại

Năm 1926 Sumner kết tinh được ureaza (enzim thủy phân urê) và chứng minh đó là protein tinh khiết. Từ đó nhiều enzim khác là những protein tinh khiết hay chủ yếu là protein được phát hiện.

Enzim còn gọi là fecmen là những chất xúc tác sinh học.

Enzim hòa tan trong nước, dung dịch muối loãng, dung dịch rượu loãng, không tan trong dung dịch rượu đặc, có thể kết tủa bởi axit picric.

Enzim có cấu tạo mạch polipeptit :



trong đó nhóm -CO-NH- hình thành mạch peptit. Khi bị thủy phân các axit amin NH_2-CRH-COOH sẽ được tách ra, bản chất và số lượng của chúng trong một phân tử enzim có thể xác định được ; tuy nhiên việc tìm ra cách sắp xếp chúng thì rất

phức tạp. Nói chung đại phân tử enzim có thể ở hai dạng : dạng sợi và dạng cầu. Enzim có kích thước lớn nên khó khuếch tán qua màng. Khối lượng phân tử enzim thường cỡ 30.000 ÷ 80.000 nhưng cũng có thể bé hơn hoặc lớn hơn giới hạn đó.

Nhóm R trong phân tử enzim có thể là - COOH, - NH_2, - OH nên khi thủy phân xảy ra phản ứng :

$$-COOH + H_2O \rightleftharpoons -COO^- + H_3O^+ \qquad (pK \approx 4)$$

$$-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons -NH_3^+ + OH^- \qquad (pK = 9)$$

$$-OH + H_2O \rightleftharpoons -O^- + H_3O^+ \qquad (pK = 10)$$

Tùy thuộc pH của môi trường phân tử enzim sẽ tích điện khác nhau. Khi điện di trong môi trường axit, phân tử chứa nhóm COOH và NH_3^+ sẽ chuyển về cực âm, trong môi trường kiềm phân tử chứa nhóm NH_2 và COO^- sẽ di chuyển về cực dương. Giá trị pH mà tại đó $[NH_3^+] = [COO^-]$ được gọi là điểm đẳng điện.

Enzim có hoạt tính xúc tác cực đại khi mới chiết từ sinh vật. Khi đứng yên, đặc biệt dưới tác dụng của nhiệt, axit, kiềm v.v... thì hoạt tính xúc tác giảm dần, hiện tượng đó gọi là sự giải hoạt hay sự biến chất.

Các enzim như pepxin, ureaza là protein tinh khiết. Tuy nhiên nhiều enzim khác gồm hai nhóm chính : nhóm protein, còn gọi là apoenzim, và không protein, còn gọi là prostetic. Nếu nhóm prostetic liên kết không chặt với nhóm apoenzim và dễ tách ra thì được gọi là coenzim. Nếu là ion kim loại được gắn vào thì gọi là chất kích hoạt (không gọi là coenzim). Nhóm protein có thể tách khỏi prostetic bằng phương pháp lưỡng phân : nhóm protestic đi qua màng còn protein ở lại.

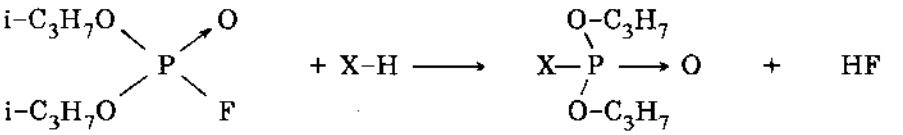
Ví dụ về coenzim là các vitamin hoặc các nucleotit đơn giản như adenozin triphotphat (ATP).

Ví dụ về nhóm prostetic là hematin gắn chặt với protein làm thành enzim catalaza (men phân hủy H_2O_2 thành $O_2 + H_2O$).

Hoạt tính xúc tác enzim thường rất cao và được đặc trưng bằng số vòng quay N tức là số phân tử phản ứng trong 1 phút dưới tác dụng xúc tác của 1 phân tử enzim. Ví dụ đối với enzim catalaza $N = 5.10^6$.

Không phải cả đại phân tử enzim mà chỉ một nhóm nguyên tử trong đó tham gia liên kết với chất phản ứng để hình thành phức trung gian. Nhóm nguyên tử này được gọi là *trung tâm hoạt động xúc tác*. Khi có mặt chất ức chế, các trung tâm này bị che lấp làm cho hoạt tính xúc tác giảm. Dựa vào phương pháp ức chế người ta có thể xác định được số trung tâm hoạt động trên một phân tử enzim.

Ví dụ khi cho enzim chimotripxin (kí hiệu là X - H) tác dụng với diisopropyl florophotphat (DFP) thì kết quả phân tích cho thấy 1 phân tử DFP kết hợp với 1 phân tử chimotripxin :



Khối lượng phân tử enzim chia cho số trung tâm hoạt động được gọi là khối lượng kết hợp. Khối lượng kết hợp của các enzim khác nhau không sai lệch nhau nhiều (xem bảng 31.1).

Bảng 31.1. *Các đặc trưng của một số enzim*

Enzim	Khối lượng phân tử	Số tâm hoạt động/phân tử	Khối lượng kết hợp
α-Chimotripxin	22.000 - 27.000	1	25.000
Tripxin	17.000 - 20.000	1	18.500
Cacboxypeptiđaza	34.400	1	34.400
Cholinesteraza	2 - 3 triệu	20 - 100	30 - 80 nghìn
Ureaza	483.000	3 - 4	140.000

Đặc điểm nổi bật của xúc tác enzim là *độ chọn lọc cao*. Độ chọn lọc có thể là tuyệt đối, ví dụ như enzim ureaza chỉ xúc tác phản ứng thủy phân urê :

$$NH_2CONH_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$$

enzim này không có tác dụng ngay cả với sự thủy phân metyl urê $CH_3NHCONH_2$. Sự chọn lọc cũng có thể mở rộng trong phạm vi một nhóm phản ứng, ví dụ : enzim pepxin có tác dụng thủy phân một số mạch peptit, enzim lipaza có tác dụng thủy phân lipit và các este khác.

Sự chọn lọc cũng có thể là lập thể, ví dụ các enzim proteaza chỉ có tác dụng với mạch peptit gồm các axit amin ở dạng L.

Phân loại. Người ta thường phân loại enzim theo phản ứng mà nó xúc tác. Trừ những tên gọi thông thường, tên gọi enzim thường có đuôi aza. Dưới đây nêu một số ví dụ điển hình.

1. Enzim thủy phân, xúc tác cho phản ứng thủy phân :

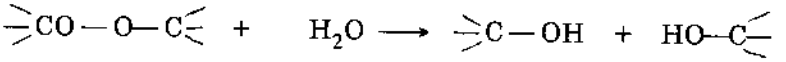
$$AB + H_2O \rightarrow AOH + BH$$

a) Enzim proteaza xúc tác thủy phân mạch peptit :

$$-CO-NH- + H_2O \longrightarrow -COOH + -NH_2$$

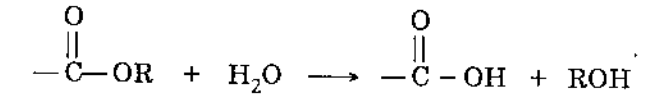
Các enzim pepxin, trypxin, chimotryxin, cacboxypeptiđaza thuộc nhóm này.

b) Enzim cacbohiđraza xúc tác thủy phân mạch glucozit :



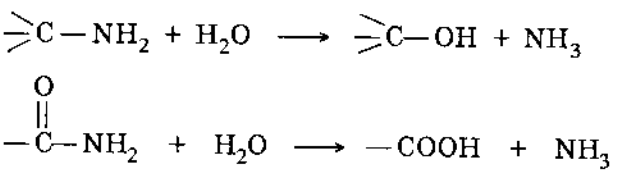
Ví dụ enzim sucraza thủy phân đường sucro thành đường glucozơ và fructozơ.

c) Enzim esteraza thủy phân este thành axit và rượu :



Ví dụ enzim miozin hay ATP - aza thủy phân adenozin triphotphat (ATP) thành adenozin diphotphat.

d) Enzim giải amin (đeaminaza), enzim giải amit (đeamiđaza) xúc tác thủy phân các amin và giải phóng NH_3 :



Ví dụ enzim ureaza thủy phân urê :

$$NH_2CONH_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3$$

2. Enzim oxi hóa, xúc tác cho phản ứng oxi hóa.

Ví dụ enzim đehiđro hóa (đehiđrogenaza) oxi hóa axit lactic thành axit piruvic theo phản ứng :

$$CH_3CHOHCOOH + CoI \rightarrow CH_3COCOOH + H_2CoI$$

(axit lactic) (axit piruvic)

3. Enzim cộng hợp, xúc tác cho phản ứng cộng hợp .

$$A + B \rightarrow AB$$

Ví dụ enzim fumaraza xúc tác cho phản ứng cộng hợp nước với axit maleic thành axit fumaric :

$$HOOC-CH=CH-COOH + H_2O \rightarrow HOOC-CH_2-CHOH-COOH$$

(axit maleic) (axit fumaric)

31.2. Động học phản ứng xúc tác enzim

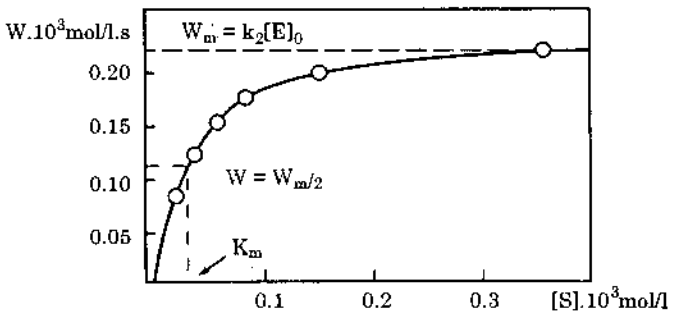
Tốc độ phản ứng xúc tác enzim phụ thuộc vào chất xúc tác và chất phản ứng, pH môi trường, nhiệt độ. Dưới đây khảo sát các dạng phụ thuộc đó.

31.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ

Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ chất xúc tác thường có dạng như được biểu diễn trên hình 31.1 ; ở nồng độ thấp tốc độ phụ thuộc tuyến tính với nồng độ chất phản ứng, còn ở nồng độ cao, tốc độ không phụ thuộc vào nồng độ. Dạng phụ thuộc này được Michaelis và Menten (1913) giải thích trên cơ sở cơ chế sau đây :

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$



Hình 31.1.
Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ chất phản ứng (phản ứng thủy phân adenozin triphotphat xúc tác bởi miozin)

Ở đây E và S - enzim và chất phản ứng, P - sản phẩm phản ứng và ES - phức giữa enzim và chất phản ứng. Áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định với ES ta có :

$$k_1[E][S] - k'_1[ES] - k_2[ES] = 0 \qquad (31.1)$$

Vì enzim có thể ở dạng tự do E và ở dạng phức ES nên nồng độ chung của nó là :

$$[E]_o = [E] + [ES] \qquad (31.2)$$

Kết hợp hai phương trình (22.1) và (22.2) ta được :

$$k_1([E]_o - [ES])[S] - (k'_1 + k_2)[ES] = 0 \qquad (31.3)$$

Suy ra

$$[ES] = \frac{k'_1[E]_o[S]}{k'_1 + k_2 + k_1[S]} \qquad (31.4)$$

và tốc độ phản ứng :

$$W = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2[E]_o[S]}{k'_1 + k_2 + k_1[S]} \quad (31.5)$$

$$= \frac{k_2[E]_o[S]}{\frac{k'_1 + k_2}{k_1} + [S]} \quad (31.6)$$

$$= \frac{k_2[E]_o[S]}{K_m + [S]} \quad (31.7)$$

Đó là phương trình Michaelis - Menten. Trong phương trình này $K_m = (k'_1 + k_2)/k_1$ được gọi là hằng số Michaelis.

Từ phương trình (31.7) ta thấy nếu [S] $\ll K_m$ (nồng độ bé) thì :

$$W = \frac{k_2[E]_o}{K_m}[S] \quad (31.8)$$

nghĩa là tốc độ phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ chất phản ứng. Ngược lại nếu [S] $\gg K_m$ (nồng độ lớn) thì :

$$W = W_m = k_2[E]_o \quad (31.9)$$

nghĩa là tốc độ không phụ thuộc nồng độ chất phản ứng. Tóm lại phương trình (31.7) cho phép giải thích dạng đường biểu diễn hình (31.1)

Cách xác định hằng số trong phương trình (31.7) như sau :

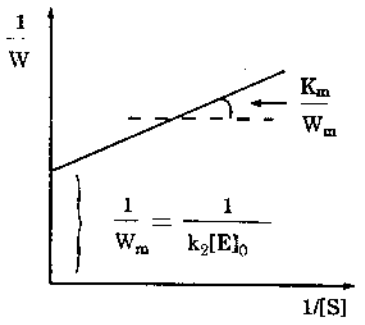
Cách 1. Thay $k_2 [E]_o = W_m$ từ (31.9) vào (31.7) ta được :

$$W = \frac{W_m[S]}{K_m + [S]} \quad (31.10)$$

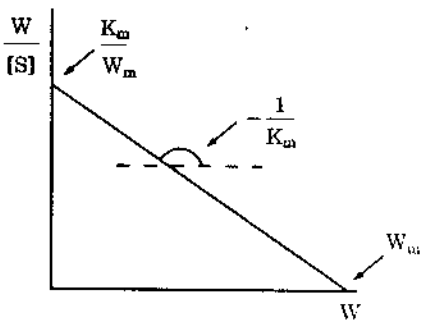
khi [S] = K_m thì $W = W_m/2$. Do đó theo đồ thị (31.1) nồng độ tương ứng với tốc độ $W = W_m/2$ chính là K_m.

Lấy nghịch đảo phương trình (31.10) ta được :

$$\frac{1}{W} = \frac{K_m}{W_m} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{W_m} \quad (31.11)$$



Hình 31.2.
Đồ thị 1/W-1/[S] (theo phương trình 22.11)



Hình 31.3.
Đồ thị W/[S]-W (theo phương trình 22.12)

Nếu dựng đồ thị 1/W phụ thuộc 1/[S] (hình 31.2) thì độ dốc đường biểu diễn bằng K_m/W_m, do đó biết W_m cũng tính ra được K_m, còn đoạn cắt của đường biểu diễn với trục tung chính là $1/W_m = 1/k_2\,[E]_o$, do đó nếu biết $[E]_o$ suy ra được k_2.

Cách 2. Chia tử số và mẫu số phương trình (31.7) cho K_m, sau vài phép tính đơn giản ta có :

$$\frac{W}{[S]} = -\frac{1}{K_m} \cdot W + \frac{W_m}{K_m} \qquad (22.12)$$

Nếu dựng đồ thị W/[S] phụ thuộc W (hình 31.3) thì độ dốc đường biểu diễn bằng $-1/K_m$, đoạn cắt trên trục tung bằng W_m/K_m, còn đoạn cắt trên trục hoành bằng W_m.

31.2.2. Biến thiên nồng độ theo thời gian

Xét trường hợp đơn giản nhất khi chỉ có mặt một chất phản ứng và giả thiết phản ứng trên tuân theo phương trình Michaelis – Menten (31.7). Gọi a là nồng độ đầu, a – x là nồng độ ở thời điểm t của chất phản ứng từ phương trình (31.7) nếu nhân tử số và mẫu số với $\overline{K} = 1/K_m$ và thay $W = dx/dt$, $k_2\,[E]_o = W_m$ ta được :

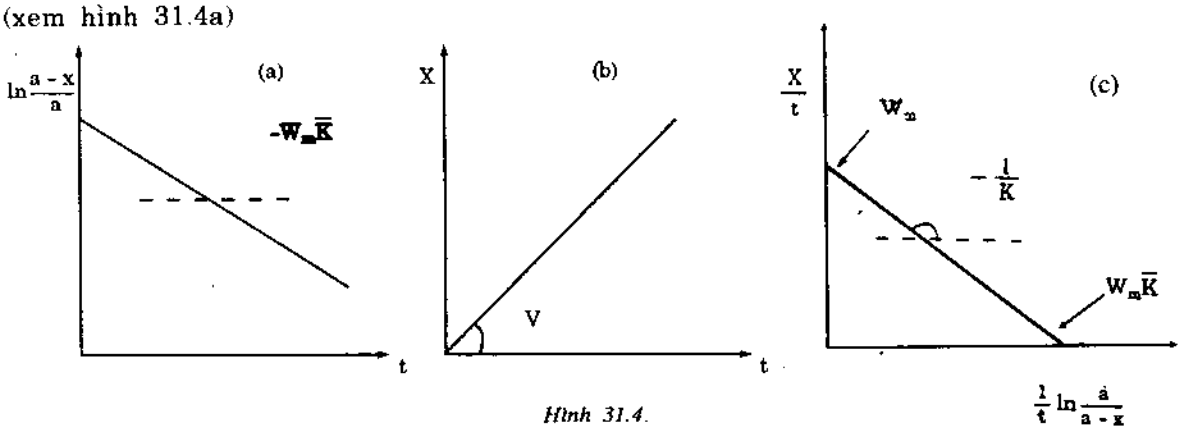
$$\frac{dx}{dt} = \frac{W_m \overline{K}(a-x)}{1 + \overline{K}(a-x)} \qquad (31.13)$$

Nếu nồng độ đầu bé ($\overline{K}.a \ll 1$) ta có : $\dfrac{dx}{dt} = W_m\overline{K}(a - x)$

Sau khi lấy tích phân được :

$$W_m\overline{K} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \qquad (31.14)$$

Đường biểu diễn $\ln \dfrac{a-x}{a}$ phụ thuộc t là một đường thẳng có độ dốc bằng $-W_m\overline{K}$ (xem hình 31.4a)



Hình 31.4.
Biến thiên nồng độ theo thời gian.
(a) Theo phương trình (31.14) ;
(b) theo phương trình (31.15) ;
(c) theo phương trình (31.16).

Nếu nồng độ đầu lớn $\overline{K}.a \gg 1$ ta có : $\dfrac{dx}{dt} = W_m$

Sau khi lấy tích phân được

$$W_m = \frac{x}{t} \qquad (31.15)$$

Đường biểu diễn x phụ thuộc t là đường thẳng đi qua gốc tọa độ và có độ dốc là ($W_m = k_2[E]_o$ (hình 31.4b).

Trong trường hợp tổng quát, nếu chuyển phương trình (31.13) thành dạng :

$$W_m\,dt = \left[\frac{1}{\overline{K}(a-x)} + 1\right] dx$$

thì sau khi lấy tích phân ta được : $W_m t = -\frac{1}{\overline{K}} \ln(a-x) + x + \text{const}$

Từ điều kiện biên : x = 0 khi t = 0, suy ra const = $\frac{1}{\overline{K}} \ln a$, từ đó ta có :

$$W_m t = \frac{1}{\overline{K}} \ln \frac{a}{a-x} + x$$

hoặc

$$W_m \overline{K} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} + \frac{\overline{K}x}{t} \qquad (31.16)$$

đó là phương trình Henry. Dễ dàng nhận thấy rằng phương trình Henry trở thành (31.14) khi $\overline{K}$ rất bé và trở thành (31.15) khi $\overline{K}$ rất lớn.

Theo phương trình Henry đường biểu diễn x/t phụ thuộc 1/t. ln (a/a −x) phải là đường thẳng có độ dốc $-1/\overline{K}$, cắt trục tung tại W_m và cắt trục hoành tại $W_m \overline{K}$ (hình 31.4c).

31.2.3. Ảnh hưởng của pH

Khi thay đổi pH, tốc độ phản ứng xúc tác enzim thường đi qua cực đại. Điều này có thể giải thích nếu giả thiết enzim trong quá trình phản ứng có thể ở các trạng thái proton hóa khác nhau :

$$E \overset{K_1}{\rightleftharpoons} EH^+ \overset{K_2}{\rightleftharpoons} EH_2^{2+}$$

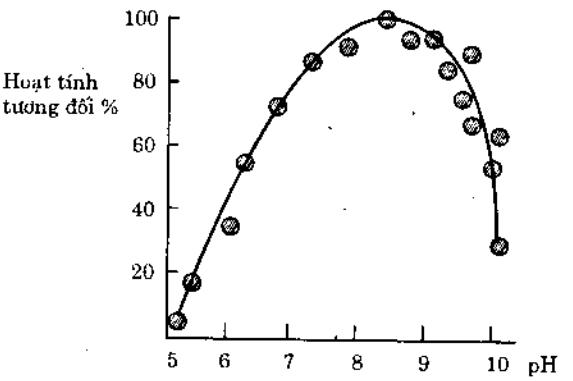
Trong sơ đồ này enzim E hoặc ở dạng tự do, hoặc kết hợp với 1 hoặc 2 proton.

Mỗi một dạng enzim ở trên khi tương tác với chất phản ứng S có thể hình thành các phức trung gian khác nhau.

$$E \overset{K'_1}{\rightleftharpoons} ESH^+ \overset{K'_2}{\rightleftharpoons} EH_2S^{2+}$$

Nếu giả thiết trong 3 phức trung gian này chỉ có phức EHS^+ là hoạt động, còn 2 phức kia ít hoạt động, thì rõ ràng sẽ có một giá trị pH tối ưu mà ở đó nồng độ phức EHS^+ đạt cực đại, do đó tốc độ phản ứng cũng đạt cực đại. Khi chuyển dịch pH khỏi giá trị tối ưu, cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo thành phức ES hoặc phức EH_2S^{2+} kém hoạt động hơn, do đó tốc độ phản ứng giảm.

Để minh họa, trên hình 31.5 trình bày đồ thị hoạt tính -pH của enzim esteraza trong phản ứng thủy phân phenylaxetat.



Hình 31.5.
Đồ thị hoạt tính – pH
Phản ứng thủy phân phenyl axetat bởi enzim esteraza.

Sự nghiên cứu tốc độ phản ứng khi thay đổi nồng độ chất phản ứng và pH cho phép tính được các hằng số K_1, K_2, K'_1, K'_2. Biết các hằng số K_1 và K_2 đối với enzim tự do ta có thể dự đoán được bản chất của nhóm ion hóa của tâm xúc tác. Ví dụ pepxin (enzim thủy phân peptit trong dạ dày) có pK = 2,2, giá trị này trùng với giá trị pK của nhóm cacboxylic –COOH. Vậy ở đây nhóm cacboxylic là tâm xúc tác ; enzim chimotripxin và cholinesteraza có pK ≈ 7,2, điều này cho phép kết luận proton bị ion hóa gắn với nguyên tử nitơ trong imiđazol là tâm xúc tác.

Biết các hằng số K'_1 và K'_2 ta có thể suy ra kiểu liên kết giữa enzim và chất phản ứng.

31.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ở nhiệt độ 35°C hoặc cao hơn enzim bị mất hoạt tính nhanh chóng trong quá trình phản ứng. Vì vậy khi tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng xúc tác enzim đi qua điểm cực đại (xem hình 5.3, §5).

Nếu phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ thấp, khi sự mất hoạt tính không đáng kể thì dựa vào đồ thị lgW - 1/T ta có thể tính được năng lượng hoạt hóa E. Tuy nhiên để hiểu được ý nghĩa của giá trị E thu được cần biết cơ chế và phương trình tốc độ của phản ứng. Ví dụ nếu tốc độ phản ứng tuân theo phương trình (31.9) thì $E = E_2$ (hệ số nhiệt độ của hằng số k_2), còn nếu tốc độ phản ứng tuân theo phương trình (31. 8) thì E thu được chỉ là năng lượng hoạt hóa biểu kiến, không ứng với một giai đoạn cơ bản nào.

Ở bảng 31.2 nêu các thông số động học của phản ứng xúc tác enzim và xúc tác thông thường.

Nhìn vào bảng 31.2 ta thấy so với các chất xúc tác điển hình thông thường thì hoạt tính xúc tác enzim cao hơn nhiều. Tốc độ phản ứng xúc tác enzim gấp khoảng $10^{10} \div 10^{13}$ lần so với xúc tác thường. Enzim có tác dụng hoặc làm giảm năng lượng hoạt hóa E, hoặc làm tăng thừa số trước hàm mũ k_o, hoặc cả hai.

Bảng 31.2. *Các thông số động học của một số phản ứng xúc tác enzim và xúc tác thông thường*

Phản ứng	Chất xúc tác	T, °C	k, l/mol.s	k_o, l/mol.s	E, kcal/mol
Thủy phân urê	H_3O^+	62,0	$7,4.10^{-7}$	$1,8.10^{10}$	24,6
	Ureaza	20,8	$5,0.10^6$	$1,7.10^{13}$	6,8
Thủy phân adenozintriphotphat	H_3O^+	40,0	$4,7.10^{-6}$	$2,4.10^9$	21,1
	Miozin	25,0	$8,2.10^6$	$1,6.10^{22}$	21,1
Phân hủy H_2O_2	Fe^{2+}	22,0	56,0	$1,8.10^9$	10,1
	Catalaza	22,0	$3,5.10^7$	$6,4.10^8$	1,7

31.3. Cơ chế xúc tác enzim

Hoạt tính xúc tác và tính chọn lọc cao của enzim có được là do enzim có khả năng tạo thành với chất phản ứng những phức trung gian (phức Michaelis) đáp ứng những điều kiện cần thiết để phản ứng tiến hành thuận lợi nhất.

Trước hết đó là những phức cộng hóa trị, trong đó các nhóm hoạt động của chất phản ứng liên kết với enzim tại những vùng "thả neo" gọi là tâm xúc tác. Khác với phần còn lại của phân tử enzim ở trạng thái cân bằng nhiệt động, các tâm hoạt động

(liên kết với chất phản ứng) bao giờ cũng ở trạng thái không cân bằng, có năng lượng tự do cao, có sức căng lớn và đó là điều kiện cần thiết để hạ thấp năng lượng hoạt hóa. Một trong những thể hiện của sức căng này là sự thay đổi giá trị pK_a của các nhóm chức khi nó được gắn vào phân tử enzim. Ví dụ pK_a của nhóm hiđroxyl trong tirozin là 10, còn trong tirozin cacboxypeptiđaza là 7,9. Tuy có sức căng ở tâm hoạt động nhưng phân tử enzim vẫn bền là nhờ sự hạ thấp năng lượng tự do gây ra bởi tương tác của những phần còn lại của phân tử enzim. Có thể do đòi hỏi của sự bù trừ năng lượng tự do này mà phân tử enzim có kích thước lớn.

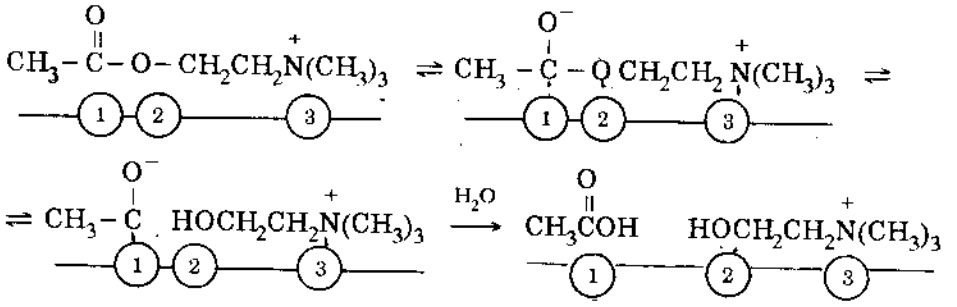
Một đòi hỏi rất quan trọng của phức trung gian là sự định hướng tối ưu các nhóm nguyên tử phản ứng. Cấu trúc của phức trung gian càng gần với trạng thái chuyển tiếp (phức hoạt động) thì phản ứng càng thuận lợi. Sự định hướng này dễ dàng thực hiện vì enzim có khả năng liên kết với chất phản ứng tại nhiều điểm cùng một lúc. Tác động đồng thời của nhiều điểm tiếp xúc giữa enzim và chất phản ứng có hiệu quả cao hơn nhiều so với tác động của từng điểm riêng biệt.

Lấy ví dụ enzim axetyl cholinesteraza xúc tác cho phản ứng thủy phân este sau đây :

$$(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\,OCOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_2OH + CH_3COOH$$

Kết quả nghiên cứu cho phép giả thiết có ba kiểu trung tâm xúc tác tham gia phản ứng : tâm thứ nhất liên kết với nhóm axetyl ; tâm thứ hai có thể là nhóm hiđroxyl kiểu phenol nhường nguyên tử hiđro cho nguyên tử oxi của nhóm este ; còn tâm thứ ba tham gia vào việc giữ phân tử este ở vị trí thuận lợi cho phản ứng. Sơ đồ phản ứng có thể hình dung như sau (hình 31.6).

Một đặc điểm nữa của xúc tác enzim là phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn ứng với nhiều phức trung gian kế tiếp nhau, giai đoạn trước chuẩn bị điều kiện tối ưu cho giai đoạn sau. Sự tối ưu hóa kế tiếp nhau như vậy không thể nào thực hiện được đối với các phản ứng xúc tác đồng thể và dị thể thông thường.



Hình 31.6.
Sơ đồ phản ứng thủy phân este bởi enzim axetylchobinesteraza.

Trên cơ sở hiểu biết cơ chế tác dụng của enzim người ta có thể mô hình hóa enzim. Mô hình hóa không phải là tạo ra chất xúc tác hoàn toàn giống phân tử enzim mà chỉ là mô phỏng trung tâm hoạt động của nó. Ví dụ người ta đã tạo được những hệ xúc tác có hoạt tính cao bằng cách gắn lên mạch cao phân tử các nhóm chức khác nhau để tạo ra các trung tâm hoạt động tương tự như enzim.

Enzim thường hòa tan trong dung dịch, do đó khó tách khỏi môi trường phản ứng. Gần đây người ta đã tìm cách gắn enzim lên chất mang, biến nó thành một kiểu xúc tác dị thể và gọi là enzim không tan. Enzim không tan có ưu điểm là dễ tách khỏi môi trường phản ứng, do đó có thể sử dụng được nhiều lần.

§32. PHẢN ỨNG TỰ XÚC TÁC

32.1. Phương trình động học

Nếu trong một phản ứng mà sản phẩm được hình thành có tác dụng xúc tác đối với phản ứng thì phản ứng ấy được gọi là tự xúc tác. Lấy ví dụ phản ứng thủy phân etylaxetat :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Axit được tạo thành ở đây vừa là sản phẩm vừa là chất xúc tác đối với phản ứng thủy phân, vì vậy tốc độ phản ứng lúc đầu tăng theo thời gian sau đó giảm dần do kết quả tiêu hao chất phản ứng. Đường cong động học biểu diễn sự phụ thuộc nồng độ sản phẩm vào thời gian có dạng chữ S.

Xét phản ứng A → B

Nếu phản ứng chỉ xảy ra khi có mặt sản phẩm B thì B phải được thêm vào từ đầu trong hệ phản ứng.

Gọi a và b là nồng độ đầu của A và B ở thời gian t = 0, a - x và b + x là nồng độ A và B ở thời điểm t. Nếu phản ứng là bậc một đối với mỗi chất A và B thì phương trình có dạng :

$$W = \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b + x) \qquad (32.1)$$

Đây là phương trình động học bậc hai, việc lấy tích phân (32.1) cho kết quả :

$$\ln \frac{(b + x)a}{(a - x)b} = k(x + b)t \qquad (32.2)$$

hoặc

$$x = \frac{b[e^{(a + b)kt} - 1]}{1 + \frac{b}{a} \cdot e^{(a + b)kt}} \qquad (32.3)$$

Nếu ở thời điểm đầu trong hệ không có sản phẩm B (b = 0) thì phản ứng chỉ có thể xảy ra nếu bên cạnh quá trình xúc tác có quá trình không xúc tác kèm theo. Trong trường hợp này phương trình động học có dạng :

$$W = \frac{dx}{dt} = k_o(a - x) + k(a - x)x = k\left(\frac{k_o}{k} + x\right)(a - x) \qquad (32.4)$$

trong đó k và k_o tương ứng là hằng số tốc độ của phản ứng xúc tác và không xúc tác. Phương trình (32.4) hoàn toàn giống (32.1) nếu thay k_o/k bằng b, vì vậy kết quả giải hai phương trình này phải giống nhau. Thay $b = k_o/k$ vào hệ thức (32.3) ta nhận được :

$$x = a\,\frac{k_a[e^{(k_o + ka)t} - 1]}{k_a + k_o\, e^{(k_o + ka)t}} \qquad (32.5)$$

Dễ dàng nhận thấy rằng khi t = 0 , x = 0, còn khi t → ∞, x = a. Đường biểu diễn x = x (t) có dạng hình chữ S có điểm uốn. Lấy đạo hàm bậc hai của x đối với t theo phương trình (32.5) và cho kết quả bằng không, ta tìm được thời gian ứng với điểm uốn :

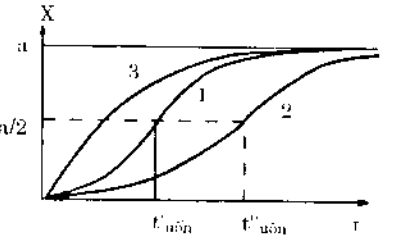
$$t_{uốn} = \frac{\ln \frac{ak}{k_o}}{k_o + ak} \qquad (32.6)$$

Từ biểu thức trên ta thấy k càng tăng thì $t_{uốn}$ càng giảm.

Tại điểm uốn tốc độ phản ứng đạt cực đại, do đó nếu lấy đạo hàm của W đối với x theo phương trình (32.4) và cho kết quả bằng không ta tìm được giá trị x tại điểm uốn :

$$x_{uốn} = \frac{a}{2} - \frac{k_o}{2k} \approx \frac{a}{2} \qquad (32.7)$$

(có thể bỏ qua $k_o/2k$ vì theo ý nghĩa $k_o \ll k$). Trên hình 32.1 biểu diễn hai đường cong x(t) ứng với hai giá trị k khác nhau. Đường chấm chấm trên hình vẽ đưa ra để so sánh là trường hợp của phản ứng bậc một không xúc tác.



Hình 32.1.
Lượng chất đã phản ứng (x) phụ thuộc thời gian (t). 1 và 2 – Phản ứng tự xúc tác ; 3 – Phản ứng bậc một không xúc tác

Muốn khảo sát sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào thời gian, ta lấy đạo hàm của x đối với t theo phương trình (32.5), ta có :

$$W = \frac{dx}{dt} = \frac{\left(\frac{k}{k_o} + \frac{1}{a}\right)(k_o + ka)e^{(k_o + ka)t}}{\left[\frac{k}{k_o} + \frac{1}{a} \cdot e^{(k_o + ka)t}\right]^2} \qquad (32.8)$$

Lưu ý rằng $k \gg k_o$, nên nếu t đủ bé ta có thể bỏ qua hàm mũ ở mẫu số. Khi đó nếu kí hiệu

$$\frac{\left(\frac{k}{k_o} + \frac{1}{a}\right)(k_o + ka)}{\left(\frac{k}{k_o}\right)^2} = A$$

và $k_o + ka = \varphi$

thì đối với t bé, tốc độ sẽ phụ thuộc thời gian theo phương trình :

$$W = A \cdot e^{\varphi t} \qquad (32.9)$$

Phương trình này có dạng giống phương trình tốc độ của phản ứng dây chuyền phân nhánh (xem biểu thức 13.5). Động học của các phản ứng tự xúc tác và dây chuyền phân nhánh thường giống nhau và khó phân biệt, mặc dầu chúng có bản chất khác nhau.

Đối với phản ứng trong pha rắn, ví dụ phản ứng phân hủy chất nổ, thì sự tăng tốc do tự xúc tác còn kèm theo sự tăng tốc độ do tự đốt nóng.

Cách giải tổng quát, dùng các đại lượng vô thứ nguyên.

Đặt $x/a = \xi$, $kat = \tau$, $b/a = \xi_o$,

Từ phương trình (32.1) ta nhận được phương trình :

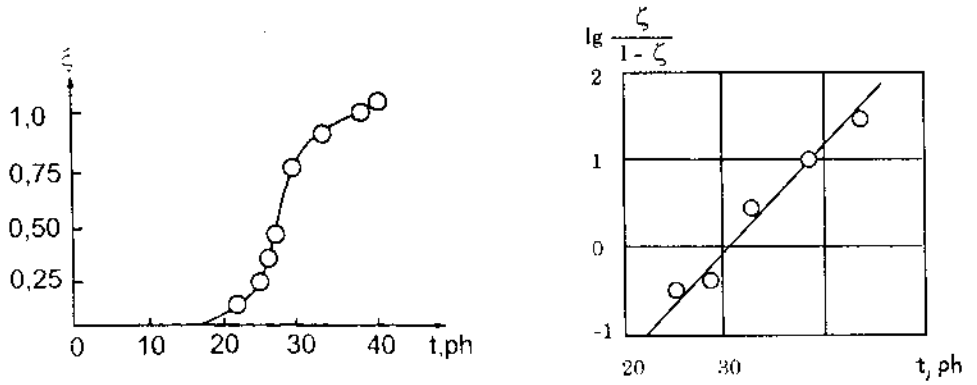
$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1 - \xi)(\xi_o + \xi) \qquad (32.10)$$

Sau khi lấy tích phân ta tìm được ξ :

$$\xi = \frac{\xi_o[e^{(1+\xi_o)\tau} - 1]}{1 + \xi_o \cdot e^{(1+\xi_o)\tau}} \qquad (32.11)$$

tương tự như biểu thức (32.3) đối với x.

Đường biểu diễn ξ phụ thuộc τ có dạng hình chữ S và đi qua điểm uốn như được mô tả trên hình 32.2a. Từ hình vẽ ta có thể nhận thấy rằng nếu ξ_o bé thì trong một khoảng thời gian nhất định $\xi \approx 0$ (hiệu suất phản ứng gần bằng không).



Hình 32.2.
Phản ứng oxi hóa axit oxalic bằng kali pemanganat.
(a) Đồ thị $\xi - t$; (b) Đồ thị $\lg \frac{\xi}{1-\xi} - t$ để xác định k.

Thời gian mà hiệu suất phản ứng xấp xỉ bằng không gọi là thời gian cảm ứng. Sự có mặt của thời gian cảm ứng là dấu hiệu của phản ứng tự xúc tác, phản ứng nối tiếp và phản ứng dây chuyền.

Vị trí của điểm uốn trên đường cong động học phản ứng tự xúc tác được xác định bởi điều kiện $d^2\xi/d\tau^2 = 0$. Vì :

$$\frac{d^2\xi}{d\tau^2} = \frac{d}{d\tau}\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right) = \frac{d}{d\tau}\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right) \cdot \frac{d\xi}{d\tau}$$

và vì $d\xi/d\tau \neq 0$ trong suốt quá trình, cho nên tại điểm uốn ta có

$$\frac{d}{d\xi}\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right) = \frac{d}{d\xi}[(1 - \xi)(\xi_o + \xi)] = 1 - \xi_o - 2\xi = 0,$$

hay
$$\xi_{uốn} = \frac{1 - \xi_o}{2} \qquad (32.12)$$

Nếu $\xi_o \ll 1$ thì $\xi_{uốn} = 1/2$, ứng với thời điểm khi một nửa lượng chất ban đầu biến thành sản phẩm.

Phương trình (32.1), và (32.10) ứng với trường hợp khi phản ứng tự xúc tác là bậc một đối với chất đầu cũng như sản phẩm. Nếu phản ứng có bậc một đối với chất đầu và bậc hai đối với sản phẩm thì phương trình động học sẽ có dạng :

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1 - \xi)(\xi_o + \xi)^2 \qquad (32.13)$$

Cũng tương tự như trên, vị trí điểm uốn được xác định bởi điều kiện :

$$\frac{d}{d\xi}\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right) = \frac{d}{d\xi}[(1 - \xi)(\xi_o + \xi)^2] = (\xi_o + \xi)(2 - \xi_o - 3\xi) = 0$$

hay
$$\xi_{uốn} = \frac{2 - \xi_o}{3} \qquad (32.14)$$

Nếu $\xi_o \ll 1$ thì $\xi_{uốn} = 2/3$, ứng với thời điểm khi 2/3 lượng chất ban đầu biến thành sản phẩm.

Cũng tương tự như vậy, nếu phản ứng tự xúc tác có bậc hai đối với chất đầu và bậc một đối với sản phẩm thì phương trình động học sẽ có dạng :

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1 - \xi)^2 (\xi_o + \xi) \qquad (32.15)$$

Trong trường hợp này

$$\xi_{uốn} = \frac{1 - 2\xi_o}{3} \qquad (32.16)$$

Nếu $\xi_o \ll 1$ thì $\xi_{cuốn} = 1/3$, ứng với thời điểm khi 1/3 lượng chất ban đầu biến thành sản phẩm.

32.2. Cách xác định hằng số tốc độ k

Giả thiết phản ứng xảy ra theo phương trình (32.1) khi đó k có thể tính dựa vào biểu thức (32.11). Ứng với hai thời gian t_1 và t_2, từ biểu thức (32.11) có thể viết :

$$\xi_1 = \frac{\xi_o[e^{(1+\xi_o)kat_1} - 1]}{1 + \xi_o e^{(1+\xi_o)kat_1}} \text{ và}$$

$$\xi_2 = \frac{\xi_o[e^{(1+\xi_o)kat_2} - 1]}{1 + \xi_o e^{(1+\xi_o)kat_2}}$$

Nếu chọn $t_2 = 2t_1$ và đặt

$$e^{(1+\xi_o)kat_1} = y \qquad (32.17)$$

ta có : $$\xi_1 = \frac{\xi_o(y-1)}{1+\xi_o y} \quad \text{và} \quad \xi_2 = \frac{\xi_o(y^2-1)}{1+\xi_o y^2}$$

Từ hai biểu thức này ta có thể rút ra :

$$\xi_o = \frac{\xi_1}{y - 1 - \xi_1 y} = \frac{\xi_2}{y^2 - 1 - \xi_2 y^2} \qquad (32.18)$$

Vậy y là nghiệm của phương trình bậc hai.

$$(1 - \xi_2)\xi_1 y^2 - (1 - \xi_1)\xi_2 y + (\xi_2 - \xi_1) = 0$$

Giải phương trình này ta tìm được y, sau đó dựa vào (32.18) ta tìm được ξ_o . Biết y và ξ_o, dựa vào (31.17) ta tìm được k :

$$k = \frac{\ln y}{(1 + \xi_o) + at_1} \qquad (32.19)$$

Trong trường hợp nếu nồng độ đầu của sản phẩm bé (b ≪a) từ phương trình (31.2) có thể rút ra :

$$\ln \frac{\xi}{1-\xi} = kat + \ln\xi_o, \qquad (32.20)$$

do đó đường thẳng biểu diễn $\lg \frac{\xi}{1-\xi}$ phụ thuộc t có độ dốc $tg\alpha = \frac{ka}{2,3}$ và cắt trục tung tại $lg\xi_o$, từ đó ta xác định được k và ξ_o.

Ví dụ. Phản ứng oxi hóa axit oxalic bằng kali pemanganat là một phản ứng tự xúc tác, có cơ chế phức tạp trong đó giai đoạn khống chế tốc độ là phản ứng :

$$MnO_4^- + Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^{2-} + Mn^{3+}$$

sau đó Mn^{3+} tác dụng với axit oxalic theo phản ứng :

$$H_2C_2O_4 + 2Mn^{3+} \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2Mn^{2+}$$

Như vậy tốc độ phản ứng tỉ lệ với nồng độ chất phản ứng (MnO_4^-) và sản phẩm là chất xúc tác (Mn^{2+}).

Nếu gọi ξ là nồng độ vô thứ nguyên của ion Mn^{2+} thì đường biểu diễn ξ – t được vẽ trên hình 32.2a. Nhìn vào đồ thị ta thấy thời gian cảm ứng khá dài, chứng tỏ đại lượng ξ_o = b/a bé, do đó để xác định ξ_o và k có thể sử dụng công thức (31.20) bằng cách dựng đồ thị lg $\frac{\xi}{1-\xi}$ phụ thuộc t (hình 32.2b). Theo độ dốc của đường thẳng ta xác định được $tg\alpha = \frac{ka}{2,303} = 0,130 ph^{-1}$; Nồng độ đầu của kali pemanganat được biết là a = 0,000128 mol/l, từ đó suy ra k = 234 l/mol.ph, khi t = 31 phút lg $\frac{\xi}{1-\xi}$ = 0, do đó theo phương trình (32.20) $lg\xi_o = -0,130 . 31 = -4,03$

$$\xi_o = 9,3 . 10^{-5}$$

§33. PHẢN ỨNG KÈM NHAU

Ta lấy ví dụ sau đây. Khi cho axit iothiđric và axit cromic trộn lẫn với nhau không xảy ra phản ứng.

$$6HI + 2H_2CrO_4 \rightarrow 3I_2 + Cr_2O_3 + 5H_2O \qquad (33.1)$$

Tuy nhiên, nếu đưa thêm sắt (II) oxit vào hệ thì sẽ xảy ra phản ứng :

$$6FeO + 2H_2CrO_4 \rightarrow 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 2H_2O \qquad (33.2)$$

Sự xảy ra phản ứng (33.2) có tác dụng gây ra một cảm ứng hóa học làm cho phản ứng (33.1) cũng xảy ra đồng thời với phản ứng (33.2).

Hiện tượng mà một phản ứng hóa học khi xảy ra có tác dụng kích thích (cảm ứng), một phản ứng khác trong cùng hệ mà tự nó không xảy ra nếu thiếu phản ứng thứ nhất, được gọi là sự cảm ứng hóa học.

Hai phản ứng xảy ra đồng thời, trong đó phản ứng thứ nhất (sơ cấp) kích thích phản ứng thứ hai (thứ cấp), được gọi là các phản ứng kèm nhau.

Hai phản ứng kèm nhau có thể biểu diễn bởi sơ đồ :

$$\begin{aligned} A + B &\rightarrow \text{phản ứng sơ cấp} \\ A + C &\rightarrow \text{phản ứng thứ cấp} \end{aligned} \qquad (33.3)$$

Người ta gọi chất tham gia trong cả hai phản ứng (chất A) là chất hoạt động ; chất chỉ tham gia trong phản ứng sơ cấp và có tác dụng gây cảm ứng hóa học (chất B) là chất cảm ứng ; chất chỉ tham gia trong phản ứng thứ cấp và nhận sự cảm ứng (chất C) là chất nhận.

Trong ví dụ trên, H_2CrO_4 là chất hoạt động ; FeO là chất cảm ứng ; HI là chất nhận.

Hiện tượng cảm ứng hóa học khác với hiện tượng xúc tác ở chỗ nồng độ của tất cả các chất tham gia trong hệ phản ứng đều giảm theo thời gian.

Hiện tượng cảm ứng hóa học chỉ xảy ra nếu cả hai phản ứng kèm nhau đều là những phản ứng phức tạp, nghĩa là gồm nhiều giai đoạn.

Một phản ứng cơ bản không thể gây cảm ứng hóa học đối với một phản ứng cơ bản khác, vì theo nguyên lí về sự độc lập của các phản ứng thì hằng số tốc độ của phản ứng cơ bản không phụ thuộc vào sự có mặt của các phản ứng khác xảy ra trong cùng một hệ.

Hiện tượng cảm ứng hóa học được N.A Shilov nghiên cứu chi tiết trên ví dụ các phản ứng oxi hóa kèm nhau. Theo Shilov, hiện tượng cảm ứng hóa học xảy ra vì 2 phản ứng kèm nhau đều thông qua những hợp chất trung gian giống nhau.

Ví dụ 1. Benzen trong dung dịch nước không phản ứng trực tiếp với H_2O_2. Tuy nhiên nếu thêm vào hệ dung dịch muối sắt (II) thì ion Fe^{2+} chuyển thành Fe^{3+}, đồng thời benzen cũng bị oxi hóa thành phenol và diphenyl. Điều này có thể giải thích bằng sơ đồ phản ứng sau đây :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-$$

$$Fe^{2+} + OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

$$C_6H_6 + OH \rightarrow C_6H_5 + H_2O$$

$$C_6H_5 + OH \rightarrow C_6H_5OH$$

$$2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5$$

Trong ví dụ trên H_2O_2 là chất hoạt động, Fe^{2+} là chất cảm ứng, C_6H_6 là chất nhận ; hai phản ứng kèm nhau có hợp chất trung gian chung là gốc OH.

Sơ đồ tổng quát của phản ứng kèm nhau có thể biểu diễn như sau :

$$\begin{aligned} A + B &\rightarrow R \ (k_0) \\ R + B &\rightarrow P_1 \ (k_1) \\ R + C &\rightarrow P_2 \ (k_2) \end{aligned} \qquad (33.4)$$

trong đó A - chất hoạt động ; B - chất cảm ứng ; R - hợp chất trung gian ; C - chất nhận ; P_1 và P_2 - sản phẩm biến hóa của chất cảm ứng và chất nhận. Phương trình tốc độ viết cho các tiểu phân R, B và C như sau :

$$\frac{d[R]}{dt} = k_0[A][B] - k_1[R][B] - k_2[R][C] \qquad (33.5)$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_2[R][C] , \qquad (33.6)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1[R][B] + k_0[A][B] \qquad (33.7)$$

Chia (33.6) cho (33.7) ta được :

$$\frac{d[C]}{d[B]} = \frac{k_2[C]}{k_1[B] + \dfrac{k_0[A][B]}{[R]}} \qquad (33.8)$$

Nếu chấp nhận $\frac{d[R]}{dt} = 0$ (nguyên lí nồng độ đã ổn định) từ (33.5) ta rút ra :

$$[R] = \frac{k_0[A][B]}{k_1[B] + k_2[C]} \qquad (33.9)$$

Thay giá trị của [R] vào (33.8) ta có :

$$\frac{d[C]}{d[B]} = \frac{k_2[C]}{2k_1[B] + k_2[C]} \qquad (33.10)$$

Lấy tích phân của (33.10) và theo điều kiện đầu $[B] = [B]_0$ khi $[C] = [C]_0$, ta có :

$$[B] = \frac{[C]}{1 - \frac{2k_1}{k_2}} + \left([B]_0 - \frac{[C]_0}{1 - \frac{2k_1}{k_2}} \right) [C]_0^{-2k_1/k_2} [C]^{2k_1/k_2} \qquad (33.11)$$

Nồng độ của chất A liên hệ với nồng độ của các chất B và C như sau :

Vì $\frac{d[A]}{dt} = -k_0[A][B]$ (theo sơ đồ 33.4), nên dựa vào các biểu thức (33.5 - 33.7) có thể rút ra :

$$\frac{2d[A]}{dt} + \frac{d[R]}{dt} - \frac{d[C]}{dt} - \frac{d[B]}{dt} = 0$$

do đó : $$2([A]_0 - [A]) + [R] + [C] - [C]_0 + [B] - [B]_0 = 0$$

Nếu bỏ qua nồng độ hợp chất trung gian R (rất bé) ta có :

$$[A] = [A]_0 + \frac{[C] - [C]_0}{2} + \frac{[B] - [B]_0}{2} \qquad (33.12)$$

Sử dụng các biểu thức (33.9), (33.11), và (33.12) ta có thể biểu diễn nồng độ của R qua C. Sau đó thay vào biểu thức (33.6) để lấy tích phân. Đó là cách giải bài toán tìm sự phụ thuộc nồng độ các chất vào thời gian đối với các phản ứng kèm nhau.

Tỉ số $I = d[C]/d[B]$ trong biểu thức (32.8) được gọi là hệ số cảm ứng, nó chỉ số phân tử chất nhận bị tiêu hao do kết quả tham gia phản ứng của một phân tử chất cảm ứng.

Tùy thuộc vào hệ số cảm ứng ta có thể chia các phản ứng kèm nhau thành ba trường hợp sau đây.

1. Nếu do kết quả phản ứng, một phần chất phản ứng hoặc hợp chất trung gian được phục hồi, thì chất nhận bị tiêu hao càng nhiều hệ số cảm ứng càng lớn. Trong trường hợp giới hạn, nếu chất cảm ứng hoặc hợp chất trung gian được phục hồi hoàn toàn, tức $d[B] = 0$, thì hệ số cảm ứng sẽ bằng vô tận ($I = \infty$). Đây là trường hợp các phản ứng xúc tác và dây chuyền không phân nhánh.

2. Nếu do kết quả phản ứng, nồng độ chất cảm ứng hoặc hợp chất trung gian giảm, nồng độ chất nhận giảm, thì hệ số cảm ứng sẽ lớn hơn không ($I > 0$).

3. Nếu do kết quả phản ứng, nồng độ chất cảm ứng hoặc hợp chất trung gian tăng, nồng độ chất nhận giảm thì hệ số cảm ứng sẽ bé hơn không ($I < 0$) . Đây là trường hợp của phản ứng dây chuyền phân nhánh. Như vậy giữa hiện tượng cảm ứng hóa học, phản ứng dây chuyền và phản ứng xúc tác có sự giống nhau nhất định. Tuy vậy giữa các hiện tượng đó có những sự khác nhau cơ bản.

Hãy phân tích ví dụ sau đây.

Ví dụ 2. Phản ứng :

$$3As_2O_3 + 2HBrO_3 \rightarrow 3As_2O_5 + 2HBr \qquad (33.13)$$

tự nó không xảy ra. Nhưng nếu thêm HBr vào hệ thì phản ứng sẽ xảy ra, và càng xảy ra thì tốc độ phản ứng càng tăng nghĩa là có sự tăng tốc. Nguyên nhân có thể hiểu được qua sơ đồ phản ứng sau đây :

$$HBrO_3 + HBr \rightarrow HBrO_2 + HBrO \qquad (a)$$

$$4HBr + HBrO + HBrO_2 \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O \qquad (b)$$

$$2Br_2 + As_2O_3 + 2H_2O \rightarrow As_2O_5 + 4HBr \qquad (c)$$

Dễ dàng nhận thấy rằng phản ứng (33.13) là tổng cộng của 3 phản ứng (a), (b), và (c) Như vậy ở đây $HBrO_3$ là chất hoạt động, HBr là chất cảm ứng As_2O_3 là chất nhận.

Qua sơ đồ trên (phản ứng (33.13)) ta nhận thấy rằng nồng độ chất phản ứng HBr theo thời gian chẳng những không giảm mà lại tăng, làm cho tốc độ phản ứng cũng tăng giống như trường hợp phản ứng tự xúc tác bởi sản phẩm. Tuy nhiên hiện tượng cảm ứng hóa học và hiện tượng xúc tác khác nhau ở hai điểm cơ bản.

1. Trong phản ứng xúc tác và tự xúc tác, chỉ có một chất duy nhất làm tăng tốc độ phản ứng, đó là chất xúc tác. Trong phản ứng kèm nhau nhờ cảm ứng hóa học, chất làm tăng tốc độ phản ứng không phải chính chất cảm ứng, mà là sản phẩm trung gian do nó tạo ra. Trong ví dụ 1, chất làm cho benzen bị oxi hóa không phải là ion Fe^{2+} (chất cảm ứng) mà gốc tự do OH (sản phẩm trung gian). Trong ví dụ hai, chất làm cho As_2O_3 bị oxi hóa không phải là HBr (chất cảm ứng) mà là Br_2 (sản phẩm trung gian).

2. Trong hiện tượng cảm ứng hóa học giữa hai phản ứng kèm nhau thì một phản ứng (sơ cấp) là tự diễn biến ($\Delta G_1 < 0$) và một phản ứng (thứ cấp) là không tự diễn biến ($\Delta G_2 > 0$). Để cho sự cảm ứng hóa học có thể thực hiện thì phần giảm năng lượng tự do ΔG_1 của phản ứng sơ cấp phải vượt phần tăng năng lượng tự do ΔG_2 của phản ứng thứ cấp sao cho $\Delta G_1 + \Delta G_2 < 0$.

Khác với chất cảm ứng, chất xúc tác không thể kích thích phản ứng có $\Delta G > 0$, mà nó chỉ có khả năng làm tăng tốc độ của các phản ứng có $\Delta G < 0$.

Hiện tượng cảm ứng hóa học (phản ứng kèm nhau) là rất phổ biến trong sinh vật. Ví dụ sự hình thành mạch peptit là một phản ứng kèm theo sự tăng năng lượng tự do. Nhưng phản ứng đó có thể xảy ra khi có mặt đixiclohexyl cacbođiimit, vì chất này khi hiđrat hóa sẽ giải phóng ra năng lượng tự do, đủ để bù đắp năng lượng tự do bị hấp thụ khi tổng hợp mạch peptit.

Một ví dụ khác. Phản ứng oxi hóa chậm trong sinh vật có vai trò cung cấp năng lượng tự do để tổng hợp nhiều thành phần quan trọng của tế bào. Ví dụ tổng hợp protein là một quá trình kèm theo sự tăng năng lượng tự do.

Câu hỏi

1. Định nghĩa hiện tượng xúc tác. Nêu những chức năng cơ bản của chất xúc tác.

2. Viết phương trình Bronsted đối với phản ứng xúc tác axit bazơ.

3. Thế nào là hàm axit và nêu phương pháp xác định. Phân biệt hàm H_o, H_R, và H'_R.

4. Cơ chế Michaelis – Menten đối với phản ứng xúc tác enzim. Phương pháp xác định hằng số Michaelis.

5. Nêu những đặc điểm động học của phản ứng tự xúc tác bởi sản phẩm.

6. Nêu phương pháp xác định hằng số tốc độ của phản ứng tự xúc tác.

7. Đường cong động học dạng chữ S (có giai đoạn cảm ứng) đặc trưng cho những loại phản ứng nào ?

8. Đặc điểm của phản ứng kèm nhau, thế nào là hệ số cảm ứng.

9. Hiện tượng cảm ứng hóa học và hiện tượng xúc tác khác nhau ở chỗ nào ?

Bài tập

1. Hằng số tốc độ của phản ứng thủy phân điazo etylaxetat phụ thuộc nồng độ của ion H^+ như sau :

(H_3O^+), mol/l :	0,00046	0,00087	0,00158	0,00323
k, l/mol. s :	0,0168	0,0320	0,0578	0,1218

Bằng phương pháp đồ thị dựa vào phương trình (29.3) hãy xác định hằng số xúc tác bởi proton k_H.

2. Dưới dây dẫn ra hằng số phân li axit K_a và hằng số xúc tác k_c của phản ứng phân hủy nitroamit bởi anion, trên cơ sở đó bằng phương pháp đồ thị hãy xác định hằng số α trong phương trình Bronsted (29.8)

Ion	K_a	k_c
hiđroxyl	$1,1.10^{-16}$	1.10^6
trimetylaxetat	$9,4.10^{-6}$	0,822
propionat	$1,3.10^{-5}$	0,649
axetat	$1,8.10^{-5}$	0,504
phenylaxetat	$5,3.10^{-5}$	0,232
benzoat	$6,5.10^{-5}$	0,189
fomiat	$2,1.10^{-4}$	0,082
monocloaxetat	$1,4.10^{-3}$	0,016
o-nitrobenzoat	$7,3.10^{-3}$	0,0042
đicloaxetat	5.10^{-2}	0,0007

Chương VII

ĐỘNG HỌC VĨ MÔ

Động hóa học cổ điển nghiên cứu sự diễn biến của phản ứng trong điều kiện lí tưởng : điều kiện bảo toàn nhiệt độ theo thời gian và không gian, và bảo toàn nồng độ trong không gian.

Nhiệm vụ của động học vĩ mô là nghiên cứu sự diễn biến của phản ứng trong điều kiện thực trong thiên nhiên cũng như trong kĩ thuật, với sự kể đến các quá trình vật lí kèm theo, trong đó quan trọng nhất là quá trình khuếch tán và truyền nhiệt.

Động học vĩ mô bao gồm những phần chính sau đây :

1) Động học khuếch tán, nghiên cứu vai trò của sự khuếch tán chất phản ứng và sản phẩm của các phản ứng dị thể, khi ảnh hưởng của sự truyền nhiệt có thể bỏ qua.

2) Lí thuyết cháy, nghiên cứu vai trò của sự truyền nhiệt đối với các phản ứng đồng thể phát nhiệt.

3) Lí thuyết về chế độ nhiệt của các phản ứng dị thể phát nhiệt, khi cả hai yếu tố khuếch tán và truyền nhiệt tác động đồng thời.

§34. SỰ ĐỒNG DẠNG GIỮA KHUẾCH TÁN VÀ TRUYỀN NHIỆT

Trong môi trường đứng yên sự truyền nhiệt tuân theo định luật Fourier, theo đó thì dòng nhiệt tỉ lệ với gradien nhiệt độ :

$$q = -\lambda \, \mathrm{grad}T \equiv -\lambda \frac{dT}{dy} \qquad (34.1)$$

Ở đây q - dòng nhiệt, nghĩa là lượng nhiệt truyền qua đơn vị bề mặt trong đơn vị thời gian ; gradT - gradien nhiệt độ, nghĩa là đạo hàm của nhiệt độ theo tọa độ y hướng thẳng góc với bề mặt qua đó xảy ra sự truyền nhiệt, và λ - hệ số dẫn nhiệt. Dấu âm chỉ sự truyền nhiệt xảy ra theo hướng giảm nhiệt độ, nghĩa là theo hướng gradien nhiệt độ âm.

Định luật tương ứng của sự khuếch tán là định luật Fick I theo đó thì dòng khuếch tán tỉ lệ với gradien nhiệt độ :

$$j = -D\mathrm{grad}C \equiv -D\frac{dC}{dy} \qquad (34.2)$$

trong đó C - nồng độ chất khuếch tán, j - dòng khuếch tán, tức lượng chất (tính theo mol) khuếch tán qua đơn vị bề mặt trong đơn vị thời gian, và D - hệ số khuếch tán.

Các định luật Fourier và Fick là gần đúng áp dụng cho trường hợp môi trường đứng yên khi sự truyền nhiệt và khuếch tán xảy ra theo cơ chế phân tử (qua chuyển động nhiệt của các phân tử).

Sự truyền nhiệt và khuếch tán trong môi trường đứng yên thực tế chỉ khảo sát thấy trong chất rắn. Trong chất khí và chất lỏng, bên cạnh quá trình truyền nhiệt và khuếch tán còn có thể có sự chuyển động của môi trường, ta gọi đó là sự chuyển động đối lưu. Nếu nguyên nhân của sự chuyển động đối lưu là do sự chênh lệch của nhiệt độ hoặc nồng độ thì gọi là đối lưu tự nhiên. Nếu sự chuyển động đối lưu gây ra bởi lực ngoài thì gọi là đối lưu cưỡng bức.

Chuyển động đối lưu có thể xảy ra theo chế độ *chảy tầng* hoặc *chảy rối*. Chảy tầng là trường hợp chuyển động ổn định và có trật tự, khi vận tốc tại mỗi điểm không biến đổi theo thời gian và vận tốc tại các điểm cạnh nhau là song song nhau. Chảy rối là trường hợp chuyển động không ổn định và không trật tự, khi tốc độ tại mỗi điểm biến đổi hỗn loạn theo thời gian.

Khi trong hệ có sự chuyển động đối lưu, đặc biệt theo chế độ chảy rối, thì dòng nhiệt được tính theo công thức :

$$q = \alpha \Delta T, \tag{34.3}$$

trong đó ΔT - hiệu số nhiệt độ, α được gọi là hệ số truyền nhiệt.

Tương tự như vậy trong trường hợp này dòng khuếch tán được tính theo công thức :

$$j = \beta \Delta C, \tag{34.4}$$

trong đó ΔC - hiệu số nồng độ, β được gọi là hệ số chuyển khối.

Vì j biểu diễn lượng chất đi qua đơn vị diện tích trong đơn vị thời gian, còn nồng độ biểu diễn lượng chất trong đơn vị thể tích, nên không phụ thuộc vào đơn vị lượng chất, β có thứ nguyên của độ dài trên thời gian. Đó là thứ nguyên của vận tốc.

Các công thức (34.3) và 34.4) chỉ dùng để định nghĩa, chứ không dùng để tính toán các hệ α và β. Các hệ số đó tìm ra trên cơ sở khái quát các số liệu thực nghiệm. Phương pháp khái quát cho bởi lí thuyết đồng dạng mà nguyên lí cơ bản là không có một quy luật nào của tự nhiên lại phụ thuộc vào hệ thống đo lường. Vì vậy mọi quy luật có thể biểu diễn dưới dạng phụ thuộc giữa các đại lượng vô thứ nguyên gọi là các chuẩn số đồng dạng.

Theo lí thuyết đồng dạng, các hệ số α và β có thể tính dựa vào hai thông số vô thứ nguyên xác định từ thực nghiệm, một gọi là chuẩn số Nusselt, và một gọi là chuẩn số Stenton.

Chuẩn số Nusselt (Nu) dùng để tính toán các quá trình chuyển vận trong môi trường đứng yên và trong dòng chảy tầng, nó liên hệ với các hệ số α và β qua các biểu thức :

$$Nu = \alpha \frac{d}{\lambda} \tag{34.5}$$

và

$$Nu = \frac{\beta d}{D} \tag{34.6}$$

trong đó α - hệ số truyền nhiệt, β - hệ số chuyển khối, λ - hệ số dẫn nhiệt, D - hệ số khuếch tán, d - chiều dài. Nếu một vật đặt trong dòng thì d có kích thước của vật đó. Nếu dòng chảy trong một đường ống thì d là đường kính của ống.

Trong trường hợp dòng chảy rối người ta dùng chuẩn số Stenton (St), nó liên hệ với các hệ số α và β qua các biểu thức :

$$St = \frac{\alpha}{UC_p\rho} \tag{34.7}$$

và

$$St = \frac{\beta}{U} \tag{34.8}$$

trong đó α và β có ý nghĩa như trên còn U – tốc độ thẳng của dòng, Cp – nhiệt dung, ρ – khối lượng riêng.

Trong những phần trình bày trên ta chấp nhận đối với môi trường khí thì kích thước d của hệ lớn hơn nhiều so với khoảng đường tự do trung bình L của phân tử khí, ở trong chân không cao (L>d) xuất hiện dòng phân tử tự do, khi đó cần để ý đến khoảng đường tự do trung bình, nó liên hệ đến một chuẩn số mới là chuẩn số Knutsen $K_n = d/L$.

§35. ĐỘNG HỌC KHUẾCH TÁN

Tốc độ quan sát được của phản ứng dị thể được quyết định, một mặt bởi tốc độ vận chuyển chất phản ứng đến bề mặt, mặt khác bởi tốc độ thực của phản ứng xảy ra trên bề mặt. Nghiên cứu sự tiến hành phản ứng trong điều kiện đó là đối tượng của động học khuếch tán.

Hãy giả thiết sự đạt tới bề mặt là đồng đều trên toàn bộ bề mặt.

Gọi C là nồng độ chất phản ứng trong thể tích, C' là nồng độ đó trên bề mặt, f(C') là tốc độ phản ứng, là một hàm của C'. Ở trạng thái ổn định tốc độ phản ứng phải bằng tốc độ khuếch tán, nghĩa là :

$$j = \beta(C - C') = f(C') \tag{35.1}$$

1. Phản ứng bậc một

Nếu phản ứng bậc một, $F(C') = kC'$, khi đó phương trình (39.1) có dạng

$$\beta(C - C') = kC' \tag{35.2}$$

Giải ra được

$$C' = \frac{\beta C}{k + \beta} \tag{35.3}$$

Ở trạng thái ổn định, tốc độ phản ứng

$$j = kC' = \frac{k\beta}{k + \beta} C = k'C \tag{35.4}$$

với

$$k' = \frac{k\beta}{k + \beta} \tag{35.5}$$

Lấy nghịch đảo (39.5) được :

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta} \tag{35.6}$$

k' là hằng số vận tốc hiệu dụng, nghịch đảo của nó bằng tổng của 1/k (kháng động học) và $1/\beta$ (kháng khuếch tán).

Phương pháp phân tích động học dựa trên biểu thức kiểu (35.6) gọi là phương pháp cộng các kháng.

2. Vùng động học và vùng khuếch tán

Từ biểu thức (35.5) đối với phản ứng bậc một nếu $k \gg \beta$ thì $k' \approx \beta$; Khi đó theo (35.3) $C' \ll C$, và tốc độ chung của quá trình bằng tốc độ khuếch tán, ta nói phản ứng xảy ra trong vùng khuếch tán.

Ngược lại nếu $k \ll \beta$ thì theo (35.3) $k' \approx k$; và theo (35.3) $C' \approx C$. Trong trường hợp này tốc độ chung của quá trình phụ thuộc hoàn toàn vào tốc độ phản ứng xảy ra trên bề mặt và phản ứng được gọi là xảy ra trong vùng động học.

Suy rộng ra đối với các phản ứng mà phương trình tốc độ f(C) có dạng phức tạp hơn, nếu kháng khuếch tán bé hơn nhiều so với kháng động học, nghĩa là

$$\beta C \gg f(C) \text{ và } C' \approx C,$$

trong trường hợp đó tốc độ quan sát được trùng với tốc độ thực f(C) của phản ứng, ta nói phản ứng xảy ra trong vùng động học.

Ngược lại nếu kháng khuếch tán lớn hơn nhiều so với kháng động học nghĩa là

$$\beta C \ll f(C) \text{ và } C' \ll C,$$

khi đó tốc độ của quá trình chính là tốc độ khuếch tán và bằng

$$j = \beta C = \frac{NuD}{d} C, \qquad (35.7)$$

ta nói phản ứng xảy ra trong vùng khuếch tán. Tốc độ phản ứng trong vùng khuếch tán luôn luôn là bậc một đối với nồng độ chất phản ứng, không phụ thuộc vào động học trên bề mặt. Thêm vào đó tốc độ phản ứng trong vùng khuếch tán không phụ thuộc vào áp suất chung của hệ. Thực vậy theo biểu thức (35.7) Nu và d chỉ phụ thuộc vào dạng hình học của hệ và không phụ thuộc vào áp suất, còn C tỉ lệ thuận với áp suất trong khi D tỉ lệ nghịch với áp suất, kết quả là j không phụ thuộc vào áp suất.

Một điểm nữa là tốc độ khuếch tán phụ thuộc yếu vào nhiệt độ còn tốc độ thực của phản ứng nói chung phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ.

Để biết phản ứng xảy ra trong vùng động học hay vùng khuếch tán có nhiều cách, cách chính xác nhất là tiến hành phản ứng trong những điều kiện hình học và thủy động xác định để có thể đo tốc độ khuếch tán một cách chính xác. Nếu phản ứng xảy ra trong vùng khuếch tán thì tốc độ phản ứng bằng tốc độ khuếch tán. Nếu tốc độ phản ứng bé hơn nhiều so với tốc độ khuếch tán thì phản ứng xảy ra trong vùng động học. Trong mọi trường hợp tốc độ phản ứng không thể lớn hơn tốc độ khuếch tán.

Nếu phản ứng tiến hành trong những điều kiện hình học và thủy lực ít xác định (ví dụ khi dùng que khuấy hay khi thổi dòng khí qua vật xốp) thì không thể xác định được tốc độ khuếch tán. Khi đó để phân biệt vùng động học và vùng khuếch tán có thể dựa vào tính chất của sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào một thông số.

a) Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào tốc độ dòng chứng tỏ quá trình xảy ra trong vùng khuếch tán.

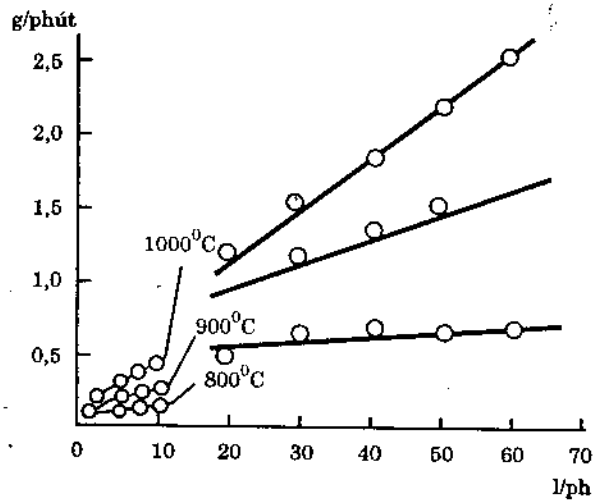
b) Sự phụ thuộc mạnh của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ chứng tỏ phản ứng xảy ra trong vùng động học (nếu sự khuếch tán xảy ra trong pha khí).

c) Trong trường hợp phản ứng xảy ra trên thành ống khi cho dòng khí hay chất lỏng đi qua, nếu phản ứng xảy ra trong vùng khuếch tán thì khảo sát thấy bước chuyển rất đặc trưng từ chế độ chảy tầng sang chế độ chảy rối ngăn cách bởi điểm giới hạn.

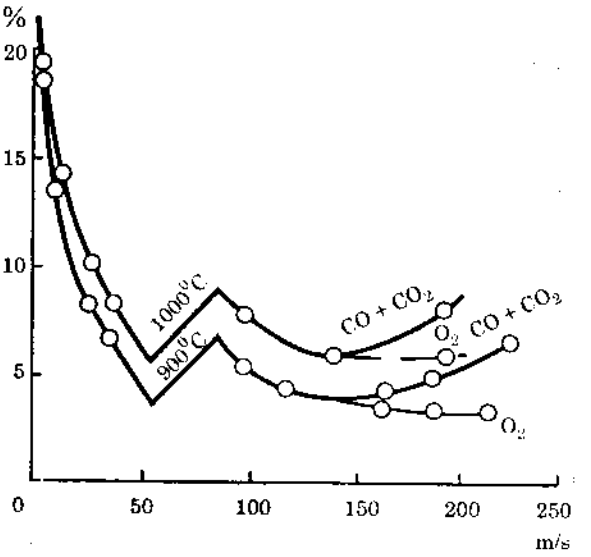
Trong vùng cháy tầng (tốc độ dòng bé) tốc độ phản ứng phụ thuộc yếu vào tốc độ dòng, và nồng độ sản phẩm tỉ lệ nghịch với tốc độ dòng. Trong vùng cháy rối (tốc độ dòng lớn) tốc độ phản ứng phụ thuộc gần như tuyến tính vào tốc độ dòng, còn nồng độ sản phẩm thực tế không phụ thuộc tốc độ dòng.

Các ví dụ điển hình về quá trình xảy ra trong vùng khuếch tán là phản ứng cháy than ở nhiệt độ trên 1100°C, quá trình hòa tan muối trong nước và hòa tan kim loại trong axit.

Để minh họa trên hình 35.1 dẫn ra đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tốc độ đốt cháy than và tốc độ dòng oxi thổi qua ống. Hình 35.2 biểu diễn nồng độ sản phẩm phụ thuộc tốc độ dòng. Từ các hình vẽ có thể phân biệt vùng cháy tầng và vùng cháy rối ngăn cách bởi điểm giới hạn.



Hình 35.1.
Sự phụ thuộc tốc độ cháy than (g/phút) vào tốc độ thổi (l/ph) ở 800°C, 900°C và 1000°C.

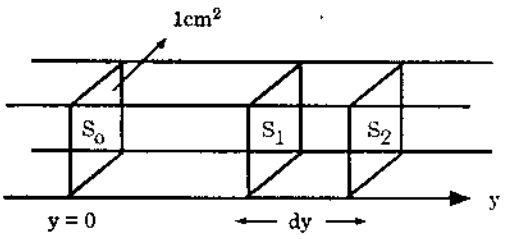


Hình 35.2.
Sự phụ thuộc thành phần sản phẩm phản ứng cháy than vào tốc độ dòng khí (m/s) ở 900°C và 1000°C.

3. Phản ứng trên bề mặt xốp

Đối với bề mặt xốp sự đạt đến bề mặt không đồng đều mà phụ thuộc vào hình dạng và kích thước lỗ xốp. Trong trường hợp này phản ứng có thể xem như đồng thể xảy ra trong thể tích vật xốp đặc trưng bằng hằng số vận tốc hiệu dụng k' và sự vận chuyển chất phản ứng từ pha thể tích vào vật xốp đặc trưng bằng hệ số khuếch tán hiệu dụng D'.

Hãy khảo sát sự vận chuyển vật chất theo hướng y thẳng góc với mặt ngoài của vật xốp có diện tích $S_o = 1cm^2$. Gọi C_v là nồng độ chất phản ứng ngoài thể tích (ở xa bề mặt), C_o là nồng độ trên mặt ngoài S_o (hình 35.3).



Hình 35.3.

Giả thiết ở độ sâu y (tiết diện S_1) nồng độ chất phản ứng là C, dòng khuếch tán qua tiết diện S_1 ($1cm^2$) là :

$$j_1 = -D' \frac{\partial C}{\partial y}$$

Ở độ sâu y + dy (tiết diện S_2) nồng độ chất phản ứng là $C + \frac{\partial C}{\partial y}$, dòng khuếch tán qua tiết diện S_2 là :

$$j_2 = -D' \frac{\partial}{\partial y}\left(C + \frac{\partial C}{\partial y}dy\right) = -D' \frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}dy$$

Ta có $j_1 - j_2 = D' \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}dy$ là số mol chất phản ứng tích lũy được sau 1 giây trong thể tích $S_o dy = dy\ cm^3$, vậy tốc độ tích lũy chất phản ứng trong đơn vị thể tích là

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{j_1 - j_2}{dy} = D' \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \qquad (35.8)$$

Biểu thức (35.8) là định luật Fick II.

Ở trạng thái ổn định nồng độ chất phản ứng không đổi theo thời gian $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, vì vậy tốc độ tích lũy chất phản ứng phải bằng tốc độ phản ứng trong đơn vị thể tích vật xốp. Đối với phản ứng **bậc n** ta có :

$$D' \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = k'C^n \qquad (35.9)$$

Giải phương trình (35.9), lưu ý đến điều kiện biên

$$C = C_o \text{ khi } y = 0$$

và

$$C \to 0,\ \frac{\partial C}{\partial y} \to 0 \text{ khi } y = \infty$$

ta có :

$$\frac{C}{C_o} = \left[1 + \frac{y}{l} \cdot \frac{n-1}{\sqrt{2(n+1)}}\right]^{\frac{2}{1-n}} \qquad (35.10)$$

với

$$l = \sqrt{\frac{D'}{k' C_o^{n-1}}} \qquad (35.11)$$

Đối với phản ứng bậc một n = 1, biểu thức (35.10) trở nên bất định, triển khai ra ta có :

$$\frac{C}{C_o} = e^{-y/l} \qquad (35.12)$$

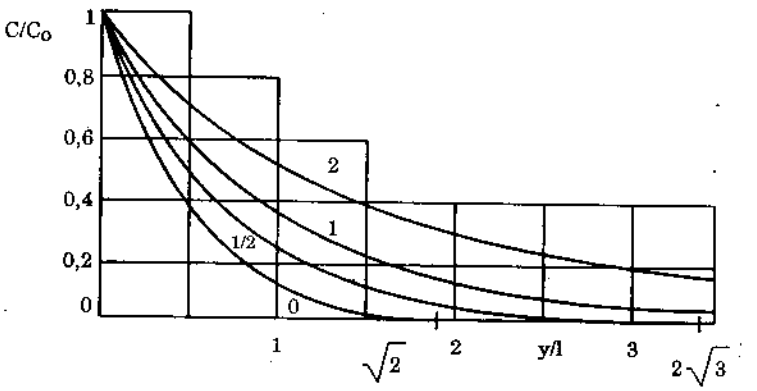
Đồ thị C/C_o phụ thuộc y/l được biểu diễn trên hình 35.4 ứng với hai phương trình (35.10) và (35.12). Đối với phản ứng bậc phân số, n < 1, ta có $C/C_o = 0$ khi

$$y = l \frac{\sqrt{2(n+1)}}{1-n} \qquad (35.13)$$

Như vậy nồng độ chất phản ứng triệt tiêu tại khoảng cách hữu hạn tính từ bề mặt ngoài của vật xốp.

Nếu $n \geq 1$, nồng độ không triệt tiêu tại bất kì khoảng cách hữu hạn nào, mà chỉ tiến tới 0 khi $y \to \infty$.

Đại lượng l xác định bởi biểu thức (35.11) có ý nghĩa độ dài, nó đặc trưng cho độ thấm sâu của phản ứng vào lớp chất xốp. Riêng đối với phản ứng bậc một l là khoảng cách, tại đó nồng độ chất phản ứng giảm e lần.



Hình 35.4.
Sự giảm nồng độ theo chiều sâu hạt xúc tác xốp,
Số ghi ở đường cong chỉ bậc phản ứng

Trong biểu thức (35.9) $k'C^n$ là tốc độ phản ứng trong một đơn vị thể tích vật xốp. Nếu quy về 1 đơn vị diện tích mặt ngoài của vật xốp thì tốc độ phản ứng sẽ bằng dòng chất đi qua đơn vị diện tích mặt ngoài, nghĩa là

$$j = -D'\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{y=0} = \beta(C_v - C_o) \qquad (35.14)$$

Ở đây β – hệ số chuyển khối, C_v và C_o tương ứng là nồng độ trong thể tích và trên mặt ngoài.

Lấy đạo hàm của C theo y trong biểu thức (35.10) suy ra :

$$j = \sqrt{\frac{2}{n+1} D'k' C_o^{n+1}} = \beta(C_v - C_o) \qquad (35.15)$$

Đối với phản ứng bậc một ta có

$$j = \sqrt{D'k' \times C_o} = \beta(C_v - C_o) \qquad (35.16)$$

suy ra
$$C_o = \frac{\beta C_v}{\beta + \sqrt{D'k'}} \qquad (35.17)$$

từ đó
$$j = \frac{\sqrt{D'k'} \cdot \beta}{\beta + \sqrt{D'k'}} C_v \qquad (35.18)$$

Người ta phân biệt 4 trường hợp giới hạn sau đây :

1. Nếu $\sqrt{D'k'} \gg \beta$ thì $j = \beta C_v$ và $C_o \ll C_v$.

tốc độ phản ứng bị giới hạn bởi tốc độ khuếch tán trong pha thể tích, ta nói phản ứng xảy ra trong *vùng khuếch tán ngoài*.

2. Nếu $\beta \gg \sqrt{D'k'}$ thì $j = \sqrt{D'k'} \cdot C_v$ và $C_v \approx C_o$

Tùy theo tương quan giữa ba đại lượng : H – bề dày của viên hoặc lớp xúc tác xốp, l –độ thấm sâu của phản ứng xác định từ biểu thức (35.11) và h –đường kính trung bình của lỗ xốp, có thể phân biệt các vùng sau đây :

2a) Nếu $H \gg l \gg h$ thì giai đoạn chậm nhất là giai đoạn khuếch tán trong lỗ xốp. Nồng độ chất phản ứng trong lỗ xốp giảm rất nhanh theo độ sâu. Ta nói phản ứng xảy ra trong *vùng khuếch tán trong*.

2b) Nếu $l \gg H$ thì phản ứng xảy ra trong toàn bộ lỗ xốp. Nồng độ chất phản ứng trong lỗ xốp bằng nồng độ đó trong thể tích. Ta nói phản ứng xảy ra trong *vùng động học trong*.

2c) Nếu $l \leqslant h$ thì phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt ngoài. Ta nói phản ứng xảy ra trong *vùng động học ngoài*.

§36. SỰ CHÁY VÀ NỔ

Cháy là sự xảy ra phản ứng hóa học trong điều kiện tự tăng tốc, gây ra bởi sự tích lũy nhiệt hoặc sản phẩm có tác dụng kích thích phản ứng. Trường hợp đầu chỉ xảy ra đối với phản ứng phát nhiệt và gọi là cháy nhiệt, ; Trường hợp sau xảy ra đối với phản ứng tự xúc tác, trong đó quan trọng nhất là phản ứng dây chuyền phân nhánh và gọi là cháy dây chuyền.

Trong định nghĩa trên ta nhấn mạnh đặc điểm tự tăng tốc, nghĩa là các điều kiện cần thiết cho phản ứng xảy ra nhanh phải do chính phản ứng tạo ra. Như vậy đặc điểm của sự cháy không nằm trong bản chất hóa học của chất phản ứng, mà liên quan đến điều kiện tiến hành phản ứng.

Hai đặc điểm cơ bản của hiện tượng cháy là sự có mặt của những điều kiện tới hạn và khả năng lan truyền quá trình trong không gian. Trong cháy nhiệt sự lan truyền thực hiện bằng cách truyền nhiệt, trong cháy dây chuyền – bằng con đường khuếch tán gốc tự do. Vì vậy cháy dây chuyền còn gọi là cháy khuếch tán.

Điều kiện tới hạn quy định giới hạn của các thông số như nhiệt độ, áp suất, thành phần, hệ số truyền nhiệt, hệ số khuếch tán, kích thước bình phản ứng khi cân bằng nhiệt hay cân bằng nồng độ bị phá vỡ. Lí thuyết về các giới hạn nổ trong hai trường hợp nổ dây chuyền và nổ nhiệt ta đã khảo sát ở § 13 và § 15.

Hiện tượng lan truyền sự cháy bao gồm sự *lan truyền bình thường* của ngọn lửa, sự cháy trong dòng và sự kích nổ. Lan truyền bình thường là trường hợp khi sự cháy xảy ra không kèm theo các hiệu ứng khí động học gắn liền với gradien áp suất và tính chảy rối, phương lan truyền thẳng góc với bề mặt của tuyến cháy (miền xảy ra phản ứng cháy).

Trong trường hợp lí tưởng tuyến cháy sẽ đứng yên khi thổi vào ngọn lửa một dòng khí theo phương thẳng góc với tuyến cháy và với tốc độ bằng tốc độ lan truyền ngọn lửa. Nếu thổi với tốc độ bé hơn thì ngọn lửa sẽ tiến tới theo dòng khí. Nếu thổi với tốc độ lớn hơn thì ngọn lửa sẽ tắt.

Sự cháy trong dòng là sự cháy kèm theo sự chuyển động của khí. Sự chuyển động đó có thể được gây ra nhân tạo, hoặc tự sinh ra do giãn nở nhiệt. Nếu sự chuyển động khí không đồng đều thì tuyến cháy sẽ méo mó làm tăng tốc độ cháy. Nếu sự chuyển động mang tính chảy rối thì diện tích tuyến cháy sẽ tăng lên nhiều, tốc độ cháy sẽ càng lớn.

Nếu khí chuyển động với tốc độ siêu âm sẽ sinh ra sóng đập (sóng xung kích), nghĩa là những bề mặt chịu sức ép nhảy vọt, kết quả dẫn đến sự quá nóng và sự bốc cháy. Sự lan truyền sự cháy bằng cách bốc cháy gây ra bởi sóng đập gọi là sự *kích nổ*.

Người ta phân biệt cháy đồng thể, cháy dị thể và cháy khuếch tán.

Quá trình *cháy dị thể* có ý nghĩa kĩ thuật quan trọng nhất là cháy than. Sự cháy ở đây không hoàn toàn dị thể vì trong than có chất bốc (thành phần dễ bay hơi). Sự cháy kèm theo sự cốc hóa trong đó than phân hủy thành hiđrocacbon và khí hiđro cháy tiếp trong thể tích. Ngay khi đốt than nguyên chất thì bên cạnh CO_2 cũng hình thành CO cháy tiếp trong thể tích. Tuy nhiên nếu lượng không khí đủ dư và nhiệt độ đủ cao, các phản ứng xảy ra rất nhanh ngay trên bề mặt than, do đó quá trình vẫn có thể xem như thuần túy dị thể.

Một ví dụ khác là sự cháy kim loại không bay hơi. Đặc điểm ở đây là phản ứng thường dẫn đến sự hình thành lớp oxit khó nóng chảy trên bề mặt ngăn cản sự tiếp xúc giữa oxi và kim loại. Nếu lớp oxit đó dễ rạn nứt thì oxi vẫn tiếp xúc được với kim loại (ví dụ trường hợp cháy magie). Sắt không cháy trong không khí nhưng có thể cháy trong oxi. Đó là vì nhiệt độ cháy sắt trong không khí thấp hơn, còn trong oxi cao hơn so với nhiệt độ nóng chảy sắt oxit. Trong dòng oxi lớp sắt oxit nóng chảy bị cuốn đi, tạo điều kiện cho sắt tiếp xúc với oxi. Nếu nhiệt độ ban đầu đủ cao thì sắt vẫn có thể cháy trong không khí. Vì vậy trong những đám cháy lớn sắt cháy tự do trong không khí. Những tia lửa ma sát thấy được khi mài sắt chính là những bụi sắt cháy trong không khí.

Sự cháy một hỗn hợp khí đã trộn đều gọi là *cháy đồng thể*. Ví dụ kinh điển là sự cháy các hỗn hợp hiđro và oxi, cacbon oxit và oxi, hiđrocacbon và oxi. Các hỗn hợp này có ý nghĩa kĩ thuật to lớn.

Trong kĩ thuật sự cháy đồng thể thường tiến hành trong dòng chảy tầng hoặc chảy rối. Sự chảy rối bao giờ cũng làm tăng cường độ của sự cháy.

Vai trò của chất oxi hóa trong hỗn hợp cháy không nhất thiết phải là oxi, mà có thể là flo, clo hay brom. Sự cháy đồng thể cũng bao gồm các quá trình phân hủy trong pha khí các hợp chất thu nhiệt. Ví dụ phân hủy ozon, N_2O, metyl nitrat, nitroglicol, azometan v.v... Đặc biệt là sự phân hủy kèm theo sự nổ axetilen thành cacbon và hiđro. Đây là quá trình kĩ thuật điều chế muội than.

Sự cháy hỗn hợp khí không được trộn lẫn từ trước gọi là *cháy khuếch tán*, quá trình cháy xảy ra đồng thời với quá trình khuyếch tán, phản ứng xảy ra ở lớp tiếp xúc giữa hai khí.

Sự cháy nhiên liệu lỏng ở dạng giọt trong dòng phun cũng có thể xếp vào đây, nó có ý nghĩa kĩ thuật quan trọng, ví dụ trong việc đốt lò bằng xăng, đốt nhiên liệu trong động cơ điezen, trong động cơ phản lực. Sự cháy nhiên liệu phun là một quá trình phức tạp bao gồm quá trình phun (tạo thành giọt), sự bay của giọt theo quỹ đạo, sự bay hơi, quá trình khuếch tán trong không khí và sự cháy.

Chất nổ và thuốc nổ. Chất nổ là bất kì hợp chất thu nhiệt nào có khả năng phân hủy nhanh chóng. Quan trọng nhất là các hợp chất nitro hữu cơ chứa oxi liên kết yếu trong nhóm NO_2. Ở đây trong cùng một phân tử có mặt chất cháy và chất oxi hóa. Các chất nổ điển hình là nitroglixerin, trinitrotoluen (trotyl), tetranitropentaeritrit, piroxilin. Nhiều hợp chất peoxit chứa oxi liên kết yếu là những chất nổ mạnh nhưng vì quá nhạy nên không được sử dụng.

Các chất nổ không chứa oxi bao gồm các azit (chì, bạc v.v...). Nguồn năng lượng ở đây không phải là phản ứng oxi hóa mà là sự phân hủy trực tiếp.

Chất nổ có tác dụng công phá được chia thành chất mồi và chất nổ thứ cấp. Chất mồi là chất nổ rất nhạy với sự kích thích bằng tia lửa điện hay va chạm cơ học. Các chất như NCl_3, NI_3, HN_3 là những chất nổ siêu nhạy, ngay ở nhiệt độ và áp suất thường nó đã nằm trong vùng bốc cháy. Chất nổ thứ cấp có độ nhạy thấp, đảm bảo sự an toàn trong bảo quản và làm việc. Sự gây nổ nó thực hiện bằng sóng đập tạo ra khi cho nổ chất mồi.

Phần trên nêu các hiện tượng cháy và nổ. Lí thuyết cháy và nổ khá phức tạp và kèm theo bộ máy toán học, vì vậy ngoài một số cơ sở như đã trình bày ở đây không đi sâu thêm.

§37. CHẾ ĐỘ NHIỆT CỦA CÁC PHẢN ỨNG DỊ THỂ PHÁT NHIỆT

Ta đã xét các trường hợp, trong đó yếu tố tác động đến quá trình hoặc là sự khuếch tán (động học khuếch tán), hoặc là sự truyền nhiệt (lí thuyết nổ nhiệt).

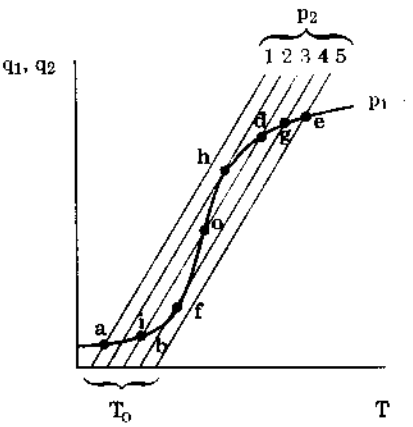
Bây giờ khảo sát trường hợp, trong đó cả 2 yếu tố khuyếch tán và truyền nhiệt đều quan trọng, đó là trường hợp các phản ứng dị thể phát nhiệt. Phương pháp khảo sát ở đây tương tự phương pháp đã trình bày ở §15.

Trên hình 37.1 trình bày đồ thị biểu diễn nhiệt phản ứng q_1 (lượng nhiệt do phản ứng phát ra trong 1 giây) và nhiệt chuyển ra môi trường q_2 phụ thuộc nhiệt độ.

Gọi Q là hiệu ứng nhiệt phản ứng và j - tốc độ phản ứng, Đối với phản ứng bậc một j được biểu diễn bởi công thức (35.4) do đó đường cong q_1 trên hình 37.1 được mô tả bởi phương trình

$$q_1 = Qj = Q\frac{k\beta}{k+\beta}C \qquad (37.1)$$

trong đó k - hằng số tốc độ phản ứng dị thể, β - hệ số chuyển khối, C - nồng độ chất phản ứng trong thể tích. Đường biểu diễn q_1 có dạng chữ S, phía dưới ứng với vùng động học, phía trên ứng với vùng khuyếch tán.



Hình 37.1.
Sự phụ thuộc nhiệt phản ứng (q_1) và nhiệt chuyển ra môi trường (q_2) vào nhiệt độ.

Các đường q_2 biểu diễn tốc độ truyền nhiệt ra môi trường được mô tả bởi phương trình :

$$q_2 = \alpha(T - T_o) \qquad (37.2)$$

trong đó α - hệ số tỏa nhiệt, T - nhiệt độ phản ứng (bằng nhiệt độ của bề mặt), T_o - nhiệt độ môi trường (bằng nhiệt độ dòng khí ở xa bề mặt).

Nếu đường thẳng q_2 nằm ở vị trí 1 thì phản ứng xảy ra ở trạng thái ổn định (điểm a) trong vùng động học. Bề mặt ít bị đốt nóng. Nếu q_2 nằm ở vị trí 3 nó sẽ cắt q_1 tại 3 điểm b, c và d, trong đó b và d ứng với trạng thái ổn định, còn c - không ổn định, chỉ cần một sai lệch nhỏ giữa q_1 và q_2 là phản ứng chuyển từ c về b (trạng thái ổn định trong vùng động học) hoặc về d (trạng thái ổn định trong vùng khuếch tán). Nếu q_2 nằm ở vị trí 5 thì phản ứng luôn ở trạng thái ổn định (điểm e) trong vùng khuếch tán, bề mặt bị đốt nóng mạnh.

Ở vị trí 4, q_2 tiếp tuyến với q_1 tại f. Điểm f ứng với trạng thái không ổn định và là giới hạn chuyển từ vùng động học sang vùng khuếch tán. Thực vậy tại f từ 2 phía $q_1 > q_2$, do đó bề mặt bị đốt nóng từ nhiệt độ $T < T_f$ lên $T = T_g$ và dừng lại ở đây. T_f được gọi là *nhiệt độ bốc cháy* bề mặt.

Nếu hạ nhiệt độ T_o của môi trường cho đến khi q_2 tiếp tuyến với với q_1 tại h (vị trí 2) thì ngược lại, vì tại h từ 2 phía $q_2 > q_1$ nên nhiệt độ bề mặt hạ xuống nhanh chóng từ giá trị $T > T_h$ xuống giá trị $T = T_i$ và dừng lại ở đây. T_h được gọi là nhiệt độ *suy giảm*.

Điều kiện tới hạn (bốc cháy, suy giảm) có thể suy ra khi cân bằng q_1 và q_2. Từ (37.1) và (37.2) có thể viết :

$$Q\frac{k\beta}{k+\beta}C = \alpha(T - T_o) \qquad (37.3)$$

Vì $k = k_o . e^{-\frac{E}{RT}} = k_o . e^{-\frac{E}{RT_o}} . e^{-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_o}\right)} = k_o . e^{-\frac{E}{RT_o}} . e^{+\frac{E}{R}\left(\frac{T-T_o}{TT_o}\right)}$

$$\approx k_o . e^{-\frac{E}{RT_o}} . e^{\frac{E}{RT_o^2}(T-T_o)} = k_o . e^{-\frac{E}{RT_o}} . e^{\theta} \qquad (37.4)$$

trong đó $$\theta = \frac{E}{RT_o^2}(T - T_o) \qquad (37.5)$$

là nhiệt độ vô thứ nguyên, từ (37.3) ta rút ra :

$$\theta = \frac{QEC}{\alpha RT_o^2} \cdot \frac{\beta k_o e^{-E/RT_o} e^{\theta}}{e^{\theta} . k_o e^{-E/RT_o} + \beta} \qquad (37.6)$$

Nếu kí hiệu $$\phi = \frac{QEC\beta}{\alpha R T_o^2} \qquad (37.7)$$

và $$\mu = \frac{\beta}{k_o e^{-E/RT_o}} \qquad (37.8)$$

từ (37.6) rút ra : $$f(\theta) = \theta(1 + \mu e^{-\theta}) = \phi \qquad (37.9)$$

Nếu vế trái của phương trình (37.9) kí hiệu bằng $f(\theta)$ là một hàm đơn điệu của θ thì chỉ tồn tại một trạng thái ổn định. Điều kiện tới hạn chỉ xuất hiện khi $f(\theta)$ có cực trị. Điểm cực trị chính là điểm tới hạn. Lấy đạo hàm của $f(\theta)$ theo θ và cho nó triệt tiêu, rút ra

$$\mu = \frac{e^{\theta}}{\theta - 1} \qquad (37.10)$$

Kết hợp (37.9) và (37.10) ta được $\frac{\theta^2}{\theta - 1} = \phi$

Đây là phương trình bậc hai đối với θ, giải ra được

$$\theta = \frac{\phi}{2}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4}{\phi}}\right) \qquad (37.11)$$

Trong phương trình (37.11) dấu cộng là nghiệm ứng với nhiệt độ suy giảm (điểm h), còn dấu trừ ứng với nhiệt độ bốc cháy (điểm f trên hình 37.1). Từ phương trình này có thể thấy nếu $\phi \leq 4$ hiện tượng tới hạn không xảy ra và chỉ tồn tại một trạng thái ổn định duy nhất. Như vậy đối với phản ứng bậc một điều kiện tới hạn chỉ xuất hiện khi $\phi > 4$.

Câu hỏi

1. Đối tượng nghiên cứu của động học vĩ mô.

2. Nêu các định luật Fourier, Fick I và Fick II.

3. Nêu các tiêu chuẩn để phân biệt các vùng : khuếch tán trong và ngoài, động học trong và ngoài.

4. Giải thích giản đồ vẽ trên hình 37.1.

Chương VIII

XÚC TÁC DỊ THỂ

§38. ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ

38.1. So sánh xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể

Phản ứng xúc tác dị thể xảy ra trên bề mặt phân cách pha, thông thường chất xúc tác nằm ở pha rắn còn chất phản ứng nằm ở pha lỏng hoặc khí. Trong một số trường hợp phản ứng xảy ra vừa trên bề mặt vừa ngoài thể tích, ta gọi là phản ứng đồng dị thể, trong đó phản ứng thường xảy ra theo cơ chế dây chuyền mà bề mặt có tác dụng kích thích sự tạo thành gốc tự do.

Giữa phản ứng xúc tác đồng thể và dị thể không có sự khác nhau về bản chất. Tuy nhiên trong trường hợp xúc tác dị thể sự tham gia của bề mặt vào phản ứng làm cho hiện tượng trở nên phức tạp hơn.

a) Trong phản ứng xúc tác đồng thể các tiểu phân trung gian được hình thành với nồng độ tương đối lớn đủ cho sự phát hiện và nghiên cứu chúng. Trong phản ứng xúc tác dị thể hợp chất trung gian chỉ tồn tại trên bề mặt với nồng độ rất bé khó phát hiện. chỉ trong một số trường hợp, bằng phương pháp hồng ngoại và cộng hưởng từ electron có thể khám phá trạng thái hấp thụ hóa học của phân tử trên bề mặt.

b) Các phản ứng đồng thể xảy ra trong một thể tích xác định, còn đối với các phản ứng xúc tác dị thể việc xác định không gian phản ứng thường gặp nhiều khó khăn :

– Trong việc xác định đại lượng bề mặt trên đó xảy ra phản ứng.

– Trong việc xác định bản chất của bề mặt hoạt động (sự tồn tại của trung tâm xúc tác, bề mặt đồng nhất hay không đồng nhất v.v...).

– Đối với bề mặt xốp tùy theo kích thước của lỗ xốp và điều kiện tiến hành phản ứng mà quy luật động học có thể bị thay thế bởi quy luật khuếch tán.

c) Trong đa số trường hợp (phần lớn thuộc lớp các phản ứng oxi hóa khử) hoạt tính xúc tác rất nhạy cảm với sự có mặt của chất lạ. Vì thế sự không hoàn thiện trong phương pháp điều chế và chế hóa chất xúc tác có thể dẫn đến những kết quả không phù hợp nhau.

Vì những khó khăn trên và các khó khăn khác, mặc dầu chất xúc tác được ứng dụng rộng rãi từ lâu (hơn 80% công nghiệp hóa chất thế giới hiện nay dựa trên sự ứng dụng chất xúc tác) lí thuyết xúc tác phát triển chậm, việc tìm chất xúc tác mới còn phải dựa vào kinh nghiệm.

Tuy vậy sự đạt được những thành tựu trong lĩnh vực này cho phép nêu lên một số quy luật chung của xúc tác dị thể.

38.2. Các giai đoạn phản ứng dị thể

Phản ứng xúc tác dị thể xảy ra trên bề mặt nên nhất thiết phải đi qua các giai đoạn sau đây :

1. Khuếch tán chất phản ứng từ ngoài thể tích đến bề mặt chất xúc tác ;
2. Hấp phụ chất phản ứng trên bề mặt ;
3. Phản ứng trên bề mặt ;
4. Giải hấp sản phẩm phản ứng khỏi bề mặt ;
5. Khuếch tán sản phẩm từ bề mặt ra ngoài thể tích.

Tốc độ toàn quá trình bị khống chế bởi tốc độ giai đoạn chậm nhất gọi là giai đoạn quyết định tốc độ. Tùy theo giai đoạn chậm nhất là giai đoạn khuếch tán, hấp phụ hay phản ứng mà người ta phân biệt miền khuếch tán, hấp phụ hay động học của phản ứng. Đối với nghiên cứu động học, điều quan trọng là tiến hành phản ứng trong miền động học khi tốc độ phản ứng trên bề mặt là chậm nhất.

Về mặt không gian có thể chia hệ phản ứng – chất xúc tác thành các lớp khác nhau theo sơ đồ :

(IV) *Lớp khuếch tán*

(III) *Lớp hấp phụ*

(II) *Lớp bề mặt xúc tác*

(I) *Lớp thể tích chất xúc tác*

Trong việc nghiên cứu chất xúc tác lớp (IV) không đóng vai trò đặc biệt, lớp (III) là đối tượng nghiên cứu của các thuyết hấp phụ, lớp (II) là đối tượng nghiên cứu của các thuyết về trung tâm xúc tác, còn lớp (I) là đối tượng nghiên cứu của vật lí chất rắn.

38.3. Phân loại chất xúc tác dị thể

Tuy phản ứng xúc tác dị thể phức tạp, chúng có thể chia thành hai loại khác nhau : xúc tác oxi hóa khử và xúc tác axit bazơ.

Xúc tác oxi hoá khử hay xúc tác electron thực hiện trên các chất dẫn điện : kim loại và bán dẫn. Thuộc loại này thường là các phản ứng đồng li : oxi hóa, khử, hiđro đehiđro hóa v.v...

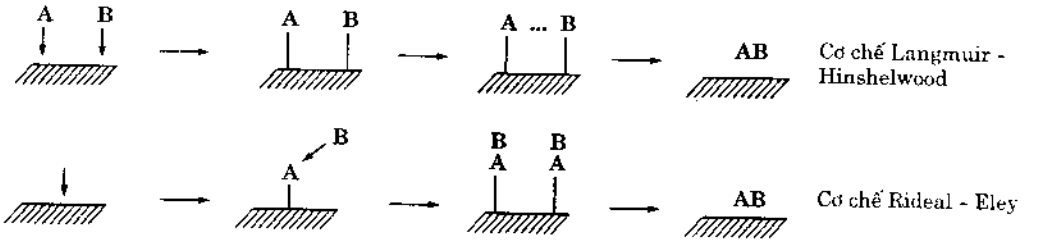
Xúc tác axit bazơ hay xúc tác ion thực hiện trên các chất tích điện. Thuộc lớp này thường là các phản ứng dị li : đồng phân hóa, kết hợp (hiđrat hóa, amin hóa), thế (thủy phân), giải amin v.v...

Cách phân loại trên đây không hoàn toàn nghiêm ngặt và không bao gồm mọi cơ chế xúc tác, chẳng hạn trên cùng một chất xúc tác (một số oxit) có thể xảy ra phản ứng thuộc cả hai loại oxi hóa khử và axit bazơ, tuy vậy cách phân loại đó tỏ ra tiện lợi cho việc nghiên cứu.

38.4. Phân loại cơ chế

Người ta thường phân biệt 2 cơ chế phản ứng xúc tác. Theo cơ chế Langmuir và Hishelwood thì phản ứng xúc tác dị thể xảy ra giữa các phân tử hấp phụ trên bề mặt,

còn theo cơ chế Rideal và Eley thì phản ứng xảy ra giữa các phân tử hấp phụ hóa học và các phân tử từ pha khí hoặc hấp phụ vật lí. Các cơ chế đó có thể biểu diễn như sau :



38.5. Bề mặt đồng nhất và không đồng nhất

Về bản chất của bề mặt hoạt động hiện nay có 2 quan điểm. Một quan điểm cho rằng bề mặt không đồng nhất, trên bề mặt không phải tất cả mọi điểm đều có hoạt tính xúc tác như nhau, mà chỉ có một số điểm hay tập hợp điểm gọi là trung tâm hoạt động có hoạt tính xúc tác.

Trung tâm hoạt động theo Taylor là những nguyên tử ít được bão hòa nhất về mặt hóa trị, theo Ioffê đó là những chỗ rạn nứt trong tinh thể, theo De Boer đó là những cạnh, góc, đỉnh của tinh thể, theo Schwab đó là những nơi mà cấu trúc liên tục bị phá vỡ. Roginski đã phát triển lí thuyết thống kê về bề mặt không đồng nhất, giả thiết về sự không đồng nhất về nhiệt hấp phụ và năng lượng hoạt hóa và đưa ra những hàm phân bố khác nhau mô tả tính không đồng nhất đó. Về cấu trúc của trung tâm hoạt động bao gồm nhiều điểm được đề ra trong thuyết đa vị của Balandin và ở chừng mực nhất định trong thuyết tập hợp của Kobazov.

Quan điểm thứ 2, Boreskov cho rằng bề mặt là đồng nhất ; hiện tượng xúc tác có bản chất hóa học, vì thế bề mặt có thành phần hóa học nhất định sẽ ứng với hoạt tính xúc tác xác định ; nếu bề mặt tinh khiết về hóa học thì hoạt tính ở mọi điểm phải đồng nhất ; sự phụ thuộc của nhiệt hấp phụ vào độ che phủ bề mặt có thể giải thích trên cơ sở tương tác đẩy, không nhất thiết phải đưa ra giả thiết về bề mặt không đồng nhất.

Về vai trò electron của chất rắn tham gia phản ứng xúc tác có 2 cách xem xét. Một cách nhấn mạnh đến vai trò của yếu tố địa phương, nghĩa là vai trò những điểm đặc biệt trên bề mặt, về thực chất là nhấn mạnh yếu tố không đồng nhất. Cách thứ 2 nhấn mạnh đến vai trò của yếu tố tập thể, nghĩa là vai trò của toàn bộ chất rắn tức vai trò mức Fecmi, về thực chất là nhấn mạnh yếu tố đồng nhất.

Nhìn chung, hiện tượng xúc tác là phức tạp, cả yếu tố không đồng nhất và đồng nhất, địa phương và tập thể đều đóng vai trò, nhưng vai trò đó thay đổi tùy theo phản ứng và tùy theo chất xúc tác cụ thể.

38.6. Những đặc trưng cơ bản của chất xúc tác dị thể

Bề mặt riêng, độ xốp, hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc. Diện tích bề mặt được đo bằng các phương pháp hấp phụ, diện tích quy về một đơn vị khối lượng (1 gam) gọi là bề mặt riêng. Bề mặt riêng của một số chất mang xúc tác thường dùng như sau (m^2/g) : bột thạch anh 3,6 ; $BaSO_4$ kết tủa 2,7 ; ZnO kết tủa 8,8 ; bột than chì 25 - 30 ; Al_2O_3 100-300, mồ hóng 200-300 ; silicagen 300-600 ; than hoạt tính 700-2000.

Hoạt tính xúc tác tỉ lệ với bề mặt riêng, vì vậy chất xúc tác công nghiệp thường xốp. Độ xốp được xác định như sau. Ứng với 1 gam chất xúc tác có khối lượng riêng

ρ thì phần thể tích mà các hạt xúc tác chiếm sẽ là $1/\rho$. Nếu V_o là phần thể tích rỗng tạo bởi các lỗ xốp thì thể tích chung của 1 gam chất xúc tác là $1/\rho + V_o$, độ xốp ε được định nghĩa là

$$\varepsilon = \frac{V_o}{\frac{1}{\rho} + V_o} \qquad (38.1)$$

Đối với chất xúc tác xốp, bề mặt trong (thành khe xốp) đóng vai trò chủ yếu. Nếu giả thiết khe xốp là đồng nhất, có dạng hình trụ với bán kính trung bình r thì thể tích rỗng V_o và diện tích bề mặt trong S bằng :

$$V_o = \pi r^2 h \qquad \text{và} \qquad S = 2\pi rh,$$

trong đó h là chiều dài của tất cả các khe xốp cộng lại ; chia hai hệ thức trên cho nhau được.

$$r = \frac{2V_o}{S} \qquad (38.2)$$

Như vậy biết thể tích rỗng V_o và bề mặt riêng S có thể suy ra bán kính trung bình r của lỗ xốp.

Hoạt tính xúc tác là một đặc trưng quan trọng nhưng không có tiêu chuẩn xác định thống nhất. Tự nhiên nhất có thể dùng hằng số tốc độ phản ứng quy về một đơn vị bề mặt ở nhiệt độ cho sẵn làm thước đo hoạt tính. Nhưng vì việc xác định hằng số tốc độ và diện tích bề mặt thường khó chính xác, do đó phương pháp này khó áp dụng.

Thông thường người ta dùng tốc độ phản ứng quy về một đơn vị thể tích hoặc khối lượng chất xúc tác ở áp suất và nhiệt độ cho sẵn làm thước đo hoạt tính. Phương pháp này có nhược điểm là tốc độ phản ứng không những tỉ lệ với hoạt tính mà còn phụ thuộc bề mặt riêng của chất xúc tác. Nói chung hoạt tính xúc tác là một hàm phức tạp phụ thuộc nhiều yếu tố và không phải lúc nào cũng có thể cố định được các yếu tố đó.

Về mặt nhiệt động học, từ một hệ chất phản ứng có thể xảy ra nhiều phản ứng theo nhiều hướng khác nhau. Khả năng chất xúc tác điều khiển phản ứng đi theo một hướng nhất định gọi là độ chọn lọc của nó. Độ chọn lọc được xác định bằng tỉ số giữa tốc độ hoặc hiệu suất của phản ứng mong muốn so với tốc độ hoặc hiệu suất chung của quá trình.

Ví dụ trong hỗn hợp $CO + H_2$ có khả năng xảy ra nhiều phản ứng khác nhau :

1) $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$
2) $2CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$
3) $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
4) $nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$

Trên xúc tác niken xảy ra phản ứng (3) ; trên hỗn hợp mangan oxit và nhôm oxit xảy ra phản ứng (4) ; trên hỗn hợp $ZnO + Cr_2O_3$ ở áp suất cao xảy ra phản ứng (1) ; cũng trên hỗn hợp đó, nếu thêm một ít kiềm thì xảy ra phản ứng (2).

Độ chọn lọc không những phụ thuộc vào bản chất bề mặt mà còn phụ thuộc cấu trúc xốp của chất xúc tác. Đối với những phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn kế tiếp, ví dụ phản ứng oxi hóa etilen thành etilen oxit, sau đó thành CO_2 và hơi nước, thì độ chọn lọc của phản ứng hình thành sản phẩm trung gian giảm khi độ xốp tăng, đặc biệt khi kích thước lỗ bé, nguyên nhân vì trong quá trình khuếch tán ra khỏi các lỗ xốp, các sản phẩm trung gian có cơ hội phản ứng tiếp.

§39. CÁC CHẤT XÚC TÁC

39.1. Kim loại và bán dẫn

Các phản ứng oxi hóa khử thường xảy ra trên chất xúc tác kim loại và bán dẫn (xúc tác electron). Đó là các phản ứng oxi hóa khử, hiđro,đehiđro hóa, phân hủy hợp chất chứa oxi v.v... Đặc điểm của phản ứng loại này là có sự chuyển dời electron từ chất phản ứng đến chất xúc tác hoặc ngược lại, vì vậy có mối liên quan phức tạp giữa hoạt tính xúc tác và các đặc trưng electron của chất rắn : độ dẫn điện, công tách electron, bề rộng vùng cấm, nồng độ và bản chất các khuyết tật tinh thể v.v... Từ lâu người ta quan niệm các khuyết tật tinh thể tạo ra các trung tâm hoạt động xúc tác. Một trong những chứng minh định tính cho quan điểm này là sự thay đổi hoạt tính xúc tác dưới tác dụng tia bức xạ (xúc tác bức xạ) : sự tăng hoạt tính gắn liền với sự tăng nồng độ các khuyết tật trong chất xúc tác, còn sự giảm hoạt tính (ví dụ đối với phản ứng hiđro hóa etilen trên Cu hoặc Ni bị chiếu bởi các tia α, β, γ) được giải thích bằng sự phá hủy các trung tâm hoạt động dưới tác dụng của tia bức xạ.

Dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại có thể hình thành các cặp electron lỗ trống trên bề mặt một số chất xúc tác dẫn đến sự tăng hoạt tính, ví dụ trường hợp ZnO, hiện tượng được gọi là quang xúc tác.

Đối với kim loại và hợp kim, một quy luật quan trọng được tổng kết là hoạt tính xúc tác đặc biệt cao ở những kim loại chuyển tiếp (có phân lớp electron d chưa bão hòa). Theo Pauling các obitan d có thể phân thành 3 loại : obitan d liên kết là những obitan có khả năng lai hóa d,s,p để hình thành liên kết ; obitan d kim loại là các obitan gây ra tính dẫn điện ; obitan d nguyên tử là các obitan không liên kết. Tỉ lệ các electron d tham gia các obitan liên kết d, s, p được gọi là đặc trưng d (δ) tính bằng phần trăm.

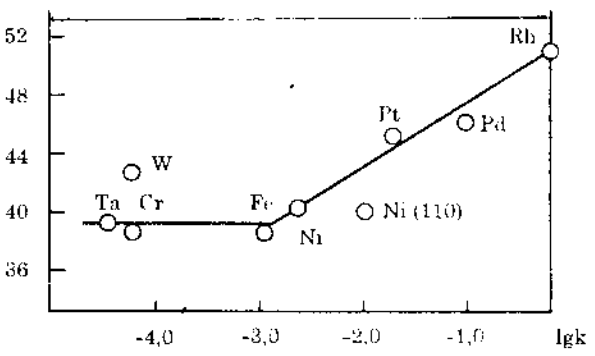
Đặc trưng d của một số kim loại được dẫn ra ở bảng 39.1.

Trong một số trường hợp người ta tìm thấy mối liên quan giữa hoạt tính xúc tác và đặc trưng d của kim loại (hình 39.1).

Bảng 39.1. ***Đặc trưng d (δ) trong liên kết kim loại của một số nguyên tố.***

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ta	W	Rh
39	40,1	39,7	39,5	40	36	39	43	50

Chất xúc tác oxi hóa khử thường có màu cũng là một hiện tượng phổ biến. Ví dụ trong phản ứng phân hủy kali clorat bằng xúc tác, những chất xúc tác hoạt động nhất như NiO, Co_3O_4, MnO_2, CuO có màu đen hoặc nâu, những chất xúc tác có hoạt tính trung bình như SnO_2, PbO, ZnO, CdO có màu da cam hay vàng, còn những chất như Al_2O_3, MgO, TiO_2, SnO_2 màu trắng thì không có hoạt tính. Ta biết rằng màu sắc gây ra bởi các bước nhảy electron, bước nhảy càng cao thì màu càng nhạt. Trong bán dẫn, độ cao của bước nhảy phụ thuộc vào bề rộng của vùng cấm, đồng thời



Hình 39.1.
Sự phụ thuộc của hoạt tính xúc tác (lgk) vào đặc trưng d một số kim loại trong phản ứng hiđro hóa
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$

phụ thuộc vào sự có mặt của tạp chất. Đối với oxit của các nguyên tố chuyển tiếp, các hợp chất có cấu trúc electron d^0 và d^{10} thường không màu (trừ Cu_2O), các hợp chất có cấu trúc d^5 (MnO và Fe_2O_3)có màu nhạt hơn so với cấu trúc $d^1 \div d^4$ và $d^6 \div d^9$.

39.2. Chất xúc tác ion

Chất xúc tác ion có tác dụng xúc tác đối với các phản ứng dị li. Ví dụ muối thủy ngân là chất xúc tác cho phản ứng hiđrat hóa axetilen. Tuy nhiên sự nghiên cứu ở đây tập trung chủ yếu vào các axit và bazơ rắn. Vai trò của các axit (HB) hoặc bazơ (B) rắn trong phản ứng có thể hình dung qua ví dụ sau :

Xúc tác axit :

$$\succ CH-\overset{|}{C}=O \quad + HB \rightleftharpoons \succ CH-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH^+ + B^- \rightleftharpoons \succ C=\overset{|}{C}-OH \quad + HB$$

Xúc tác bazơ :

$$\succ CH-\overset{|}{C}=O \quad + B \rightleftharpoons \succ C=\overset{|}{C}-O \quad + HB \rightleftharpoons \succ C=\overset{|}{C}OH \quad + B$$

Các phản ứng xúc tác bởi axit rắn thường là : đồng phân hóa, crackinh, trùng hợp anken, halogen hóa, hiđrat hóa hoặc kết hợp các phân tử phân cực khác vào nối đôi, ankyl hóa, aryl hóa, phản ứng ngưng tụ kèm theo sự tách nước, amoniac, HCl hoặc phân tử phân cực khác, thủy phân, các phản ứng chuyển vị, ví dụ chuyển vị Beckmann.

Các phản ứng xúc tác bởi bazơ rắn thường là : phản ứng ngưng tụ các hợp chất cacbonyl, axetylenic, phản ứng Peckin, Favorski v.v... một số phản ứng trùng hợp, đồng phân hóa, ankyl hóa v.v...

Theo định nghĩa của Bronsted và Lewis ta hiểu axit rắn là những chất có khả năng nhường proton hoặc nhận cặp electron, còn bazơ rắn – chất nhận proton hoặc cho cặp electron.

Các axit rắn có tác dụng xúc tác gồm :

1. Khoáng sét tự nhiên : caolinit, bentonit, montmorilonit, clarit, đất phule, zeolit.

2. Các axit trên chất mang : H_2SO_4, H_3PO_4, H_3BO_3, $CH_2(COOH)_2$ mang trên silicagen, cát thạch anh, nhôm oxit, điatomit.

3. Nhựa trao đổi cation.

4. Các hỗn hợp oxit : $SiO_2.Al_2O_3$, $B_2O_3.Al_2O_3$, $Cr_2O_3.Al_2O_3$, $MoO_3.Al_2O_3$, $ZnO_2.SiO_2$, $Ga_2O.SiO_2$, $BeO_2.SiO_2$, $MgO.SiO_2$, $CaO.SiO_2$, $SrO.SiO_2$, $Y_2O_3.SiO_2$, $La_2O_3.SiO_2$, $SnO.SiO_2$, $PbO.SiO_2$, $MoO_3.Fe_2(MoO_4)_3$, $MgO.B_2O_3$, $TiO_2.ZnO$.

5. Các hợp chất vô cơ : ZnO, Al_2O_3, TiO_2, CeO_2, As_2O_3, V_2O_5, SiO_2, Cr_2O_3, MoO_3, ZnS, CaS, $CaSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$, $CoSO_4$, $CdSO_4$, $SrSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $FeSO_4$, $BaSO_4$, $KHSO_4$, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $CaCO_3$, BPO_4, $FePO_4$, $CrPO_4$, $Ti_3(PO_4)_4$, $Zr_3(PO_4)_4$, $Cu_3(PO_4)_2$, $Ni_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $AlCl_3$, $TiCl_3$, $CaCl_2$, AgCl, CuCl, $SnCl_2$, CaF_2, BaF_2, $AgClO_4$, $Mg_2(ClO_4)_2$.

6. Than nung ở 300°C.

Các bazơ rắn có tác dụng xúc tác gồm :

1) Các bazơ trên chất mang : NaOH, KOH mang trên silicagen hoặc nhôm oxit : các kim loại kiềm và kiềm thổ phân tán trên silicagen, nhôm oxit, K_2CO_3, NR_3, NH_3, KNH_2 trên nhôm oxit ; Li_2CO_3 trên silicagen.

2) Nhựa trao đổi anion.

3) Các oxit hỗn hợp : $SiO_2.Al_2O_3$, $SiO_2.MgO$, $SiO_2.CaO$, $SiO_2.SrO$, $SiO_2.BaO$.

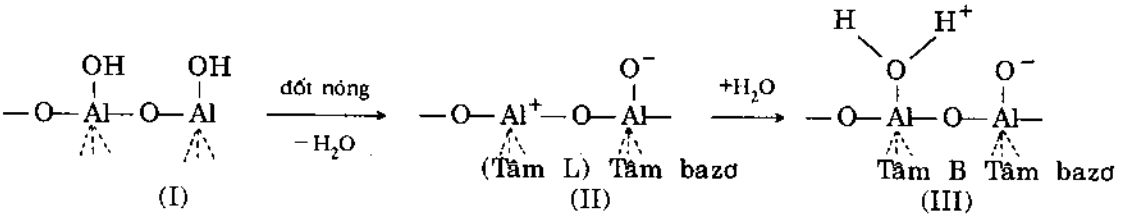
4) Các hợp chất vô cơ : BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, SiO_2, Al_2O_3, ZnO, Na_2CO_3, K_2CO_3, $KHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $KNaCO_3$, $Na_2WO_4.2H_2O$, KCN.

5) Than nung ở 900°C hoặc hoạt hóa bởi N_2O, NH_3, $ZnCl_2$–NH_4Cl–CO_2

Qua sự thống kê trên ta thấy những chất như ZnO, Al_2O_3, SiO_2, vừa có tính axit vừa có tính bazơ đó là những chất xúc tác hai chức năng axit bazơ.

Các proton trên bề mặt là các tâm axit Bronsted (tâm B). Các cation kim loại có khả năng nhận cặp electron là các tâm axit Lewis (tâm L), còn các anion nhường cặp electron là các tâm bazơ.

Ví dụ trên nhôm oxit, quá trình hình thành các tâm axit và bazơ có thể hình dung như sau :



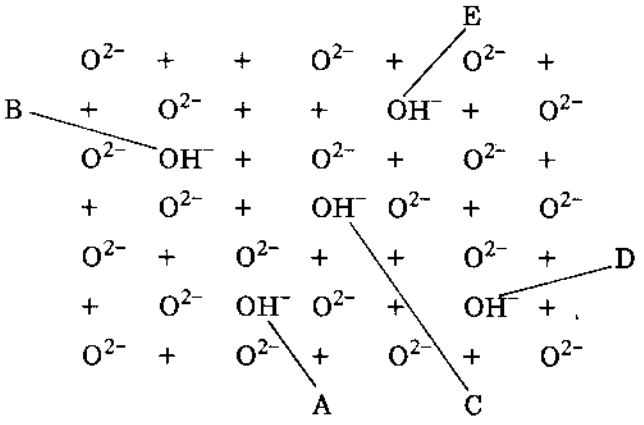
(I) (II) (III)

Công thức (I) ứng với nhôm oxit bị hiđroxyl hóa bề mặt ; công thức (II) ứng với sự mất nước khi đốt dẫn đến sự hình thành tâm axit Lewis (nguyên tử Al không bão hoà hoá trị) và tâm bazơ (anion O^-) ; công thức (III) ứng với sự hình thành tâm axit Bronsted (tâm B) do kết quả hợp nước của tâm L. Sự tồn tại các tâm axit và bazơ trên nhôm oxit cũng có thể hình dung bằng sơ đồ (hình 39.2)

Trên hình (39.2) nhóm hiđroxyl kiểu A bị bao quanh bởi 4 ion O^{2-} nên có tính âm cao nhất, đó là tâm bazơ ; ngược lại nhóm hiđroxyl kiểu E không có các ion âm ở gần nên có tính dương cao nhất, đó là tâm axit.

Sự có mặt của 5 kiểu nhóm hiđroxyl trên bề mặt được chứng minh bằng 5 cực đại trong phổ hấp thụ hồng ngoại của Al_2O_3 (3800, 3780, 3744, 3733 và 3700 cm^{-1}).

Một ví dụ khác là zeolit. Zeolit là alumosilicat hiđrat hóa ở dạng tinh thể, cấu tạo bởi các tứ diện SiO_4 và AlO_4^-. Ion dương bù trừ điện tích âm của nhôm có thể là Na^+, NH_4^+, H^+, Ca^{2+}, La^{3+} v. v..



Hình 39.2.

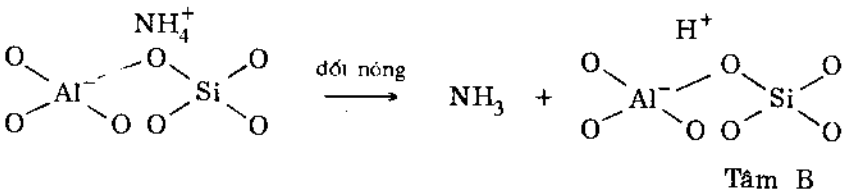
Các tâm axit và bazơ trên γ–Al_2O_3

Các chữ A–E chỉ 5 nhóm hiđroxyl được bao quanh khác nhau.

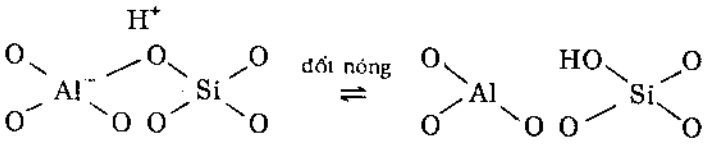
Dấu + chỉ ion Al^{3+} ở lớp dưới lớp bề mặt.

Trong số hàng chục loại zeolit khác nhau gặp trong thiên nhiên cũng như tổng hợp zeolit có cấu trúc kiểu fojazit (zeolit X và Y) có ứng dụng rộng rãi nhất. Sự hình thành các tâm axit và bazơ từ muối amoni của zeolit có thể hình dung như sau.

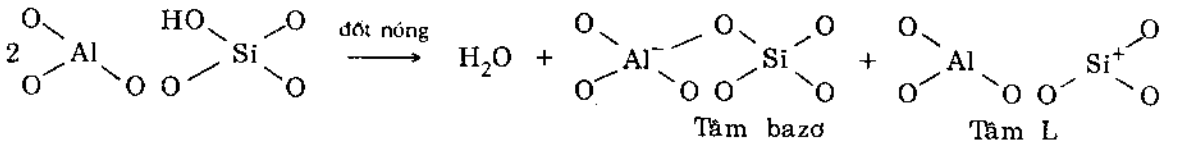
A.



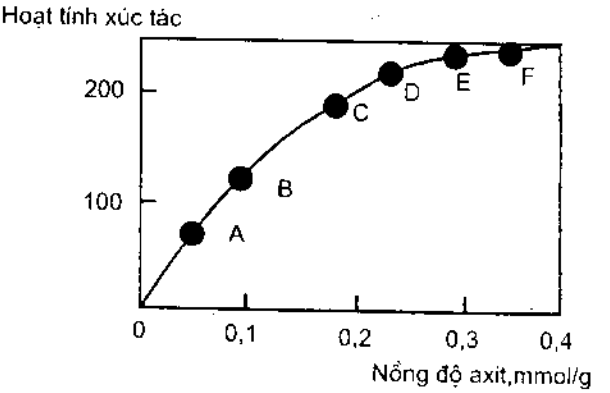
B.



C.



Tính axit hoặc bazơ của bề mặt phụ thuộc vào số lượng và lực của các tâm. Lực của tâm axit đặc trưng bằng hàm axit H_0 (chuẩn bằng chỉ thị Hammett), còn số lượng chúng đặc trưng bằng số milimol tâm axit trên 1 gam chất xúc tác (có thể chuẩn bằng amin, ví dụ n-butylamin). Tính axit của bề mặt càng cao thì hoạt tính xúc tác càng cao (xem hình 39.3).



Hình 39.3.
Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác (đơn vị quy ước) vào độ axit của alumosilicat đối với phản ứng crackinh cumen ở 500°C.

Chất xúc tác :	A	B	C	D	E	F
% khối lượng Al_2O_3 :	0,12	0,32	1,04	2,05	3,56	10,3

39.3. Chất xúc tác nhiều cấu tử, chất biến tính, chất mang

Chất xúc tác công nghiệp thường bao gồm nhiều cấu tử và nhiều pha. Ngoài cấu tử chính được gọi là chất xúc tác, các cấu tử khác thêm vào nếu với lượng nhỏ thì được gọi là *chất biến tính*, nếu với lượng lớn ta thu được chất xúc tác hỗn hợp.

Có thể có một số nguyên nhân biến tính : biến tính electron, biến tính pha, biến tính cấu trúc.

Ví dụ về biến tính electron có thể là trường hợp tăng hoạt tính của đồng khi thêm niken trong phản ứng hiđro hóa, hoặc tăng hoạt tính của WO_3 khi thêm 1% NaOH trong phản ứng oxi hóa hoàn toàn hiđrocacbon.

Biến tính pha là trường hợp khi chất thêm có tác dụng bảo vệ pha có hoạt tính cao khỏi bị phá hủy. Chẳng hạn CrO_3 trong chất xúc tác đồng - crom oxit có tác dụng bảo vệ đồng oxit khỏi bị khử thành đồng kim loại không có hoạt tính.

Biến tính cấu trúc là trường hợp khi chất thêm có tác dụng bảo vệ chất xúc tác khỏi bị thiêu kết hay tái kết tinh. Chẳng hạn sắt được thêm Al_2O_3 là chất xúc tác tốt cho phản ứng tổng hợp amoniac. Thực nghiệm cho thấy Al_2O_3 với hàm lượng 0,42% có khả năng che phủ 35% bề mặt chất xúc tác, hình thành một lớp rất mỏng chống lại sự thiêu kết và lớn lên của tinh thể α-Fe.

Chất xúc tác hỗn hợp thường có hoạt tính cao hơn so với hoạt tính từng cấu tử riêng biệt. Ngoài những nguyên nhân biến tính kể trên có thể có những nguyên nhân khác.

Chẳng hạn trong hỗn hợp MoO_3 và V_2O_5 hình thành dung dịch rắn với cấu trúc của V_2O_5, đó là chất xúc tác tốt cho phản ứng oxi hóa benzen thành axit maleic.

Một nguyên nhân quan trọng là khả năng hình thành hệ xúc tác nhiều chức năng. Một ví dụ : muội platin trên than và alumosilicat là chất xúc tác cho phản ứng thơm hóa parafin. Ở đây platin có chức năng đehiđro hóa còn alumosilicat có chức năng đóng vòng.

Chất xúc tác hỗn hợp phổ biến hơn cả là chất xúc tác trên *chất mang*. Bản thân chất mang thường không có hoạt tính đối với phản ứng nghiên cứu. Nó làm nền, trên đó phân bố các hạt xúc tác. Những chất mang thường dùng là silicagen, nhôm oxit, alumosilicagen, than hoạt tính, đá bọt, kizengua, amiăng, gạch chịu lửa, côrun (α-Al_2O_3), ziriconi oxit, v.v.... Chất mang có tính chất chung là trơ, có bề mặt phát triển (xốp) và khó nóng chảy, nó có vai trò :

- Làm tăng bề mặt tiếp xúc và tạo ra cấu trúc xốp thích hợp, do đó làm tăng độ chọn lọc và hoạt tính trên đơn vị khối lượng chất xúc tác.

- Ngăn cản sự thiêu kết, tái kết tinh chất xúc tác, do đó làm tăng độ bền nhiệt và kéo dài thời gian làm việc của chất xúc tác.

- Ngăn cản sự đầu độc xúc tác.

- Tăng khả năng truyền nhiệt của chất xúc tác, điều này rất quan trọng đối với phản ứng phát nhiệt.

- Cho phép tiết kiệm chất xúc tác, điều này cũng rất quan trọng đối với các chất xúc tác là kim loại quý như platin, paladi.

Ranh giới giữa chất mang và chất biến tính không hoàn toàn nghiêm ngặt, không loại trừ chất mang đồng thời là chất biến tính xúc tác.

39.4. Chất độc xúc tác

Hiện tượng chất xúc tác bị đầu độc trong quá trình làm việc là rất phổ biến. *Đầu độc* là sự giảm hoặc mất hẳn hoạt tính xúc tác dưới tác dụng của những chất độc xúc tác.

a) Đầu độc có thể gây ra do sự che phủ bề mặt hoạt động. Chẳng hạn trong quá trình crackinh hiđrocacbon bên cạnh phản ứng chính xảy ra sự cốc hóa : trên bề mặt chất xúc tác hình thành một lớp màng cao phân tử, chủ yếu gồm cacbon, che phủ các trung tâm hoạt động. Sự cốc hóa có thể dẫn đến sự làm hẹp hoặc bịt kín các cửa đi vào lỗ xốp của chất xúc tác, làm cản trở quá trình khuếch tán và thay đổi đáng kể hoạt tính và độ chọn lọc của chất xúc tác xốp.

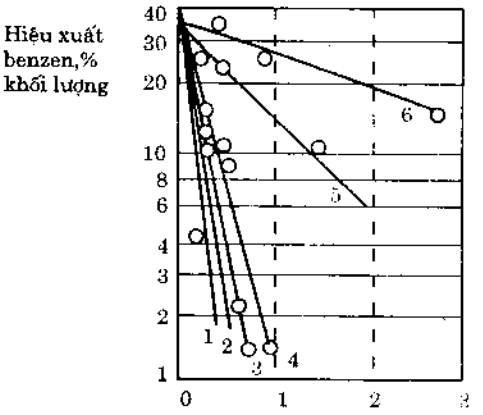
b) Đầu độc có thể gây ra do sự biến đổi cấu trúc bề mặt. Ví dụ dưới tác dụng của hơi nước trên bề mặt alumosilicat xảy ra sự tái kết tinh và tái sinh cấu trúc gen làm giảm bề mặt hoạt động.

c) Đối với chất xúc tác axit, đầu độc có thể gây ra do sự hấp phụ các bazơ mạnh trên các tâm axit (xem hình 39.4).

Sự đầu độc đặc biệt nhạy cảm đối với chất xúc tác kim loại. Theo Maxsted chất độc đối với kim loại có thể chia thành 3 nhóm :

- Hợp chất các nguyên tố thuộc phân nhóm V và VI : N, P, As, O, S, Se, Fe.
- Các ion kim loại ;
- Hợp chất có liên kết kép, ví dụ CO, hợp chất xianua v.v...

Tính độc của nhóm thứ nhất liên quan đến khả năng của cặp electron không phân chia của các nguyên tố phân nhóm V và VI dễ liên kết với bề mặt kim loại. Một chứng minh cho điều này là khi các cặp electron đó bị che khuất thì tính độc cũng mất (xem bảng 39.1).



Hình 39.4.

Ảnh hưởng của sự đầu độc đến hiệu suất crackinh cumen trên xúc tác alumosilicat.
Chất độc 1) quinandin ; 2) quinolin ; 3) pirol ; 4) piperidin ; 5) dexilamin ; 6)anilin.

Bảng 39.1. ***Ảnh hưởng của cấu trúc electron đến tính độc xúc tác.***

Dạng độc		Dạng không độc	
Hidrosunfua	$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}:H$	Ion sunfat	$\left[\begin{matrix}&O&\\O:&\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}&:O\\&\ddot{O}&\end{matrix}\right]^{2-}$
Mecaptan	$R-C:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}:H$	Sunfon	$RC:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\ddot{O}}{S}}}:CR'$
Asin	$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{As}}}:H$	Ion asenat	$\left[\begin{matrix}&O&\\O:&\ddot{\underset{\cdot\cdot}{As}}&:O\\&\ddot{O}&\end{matrix}\right]^{3-}$
Photphin	$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{P}}}:H$	Ion photphat	$\left[\begin{matrix}&O&\\O:&\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}&:O\\&\ddot{O}&\end{matrix}\right]^{3-}$
Amoniac	$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{N}}}:H$	Ion amoni	$\left[\begin{matrix}&H&\\H:&\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}&:H\\&\ddot{H}&\end{matrix}\right]^{+}$

Nhóm thứ hai, gồm các ion kim loại như thủy ngân, chì, bitmut, thiếc, cadimi, đồng, sắt v.v... là chất độc đối với platin v.v... Đặc điểm của các ion kim loại nói trên là ở 5 obian d của chúng đều có mặt electron, tính độc có lẽ liên quan đến khả năng hình thành liên kết kim loại giữa các ion đó với platin, paladi nhờ các electron d.

Tính độc của nhóm thứ ba gây ra bởi khả năng hấp phụ mạnh của các hợp chất có liên kết kép trên trung tâm xúc tác.

Khi tăng lượng chất độc trên bề mặt nếu hoạt tính xúc tác giảm tuyến tính thì đó là một dấu hiệu về tính đồng nhất của các trung tâm xúc tác. Nếu bề mặt không đồng

nhất, đường biểu diễn hoạt tính phụ thuộc vào lượng chất độc lệch khỏi quy luật tuyến tính và dạng của nó phụ thuộc vào hàm phân bố và năng lượng của các trung tâm xúc tác.

Một quy luật thường gặp là đối với phản ứng xảy ra theo cơ chế nối tiếp nhiều giai đoạn, do kết quả đầu độc hoạt tính chất xúc tác tuy giảm nhưng độ chọn lọc tính theo hiệu suất tương đối của sản phẩm trung gian lại tăng. Chẳng hạn trong phản ứng oxi hóa etilen trên chất xúc tác bạc, sự đầu độc bạc bằng halogen cho phép nâng cao tỉ lệ tương đối của etilen oxit trong sản phẩm.

Phương pháp đầu độc chọn lọc đó được áp dụng khá phổ biến.

Chất độc (loại trừ trường hợp che phủ cơ học bề mặt) là một trường hợp của chất biến tính. Thông thường khi tăng lượng chất biến tính trong chất xúc tác, hoạt tính xúc tác lúc đầu tăng, sau giảm. Như vậy tùy theo hàm lượng mà một chất biến tính có thể có tác dụng tăng hoạt hay đầu độc.

§40. ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ

Trong trường hợp tổng quát, nếu phản ứng trên bề mặt xảy ra trong một giai đoạn theo phương trình.

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \ldots + \gamma_1 B_1 + \gamma_2 B_2 + \ldots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 \ldots + \gamma'_1 B'_1 + \gamma'_2 B'_2 + \ldots, \quad (40.1)$$

trong đó các chất A_1, A_2... phản ứng ở trạng thái hấp phụ, B_1, B_2... phản ứng trực tiếp từ pha khí, sản phẩm A'_1, A'_2... hình thành ở trạng thái hấp phụ B'_1, B'_2... hình thành và bay trực tiếp ra pha khí, thì phương trình tốc độ có thể viết dưới dạng.

$$W = k\,\theta_1^{\nu_1}\theta_2^{\nu_2}\ldots P_1^{\gamma_1} P_2^{\gamma_2} \quad (40.2)$$

trong đó k – hằng số tốc độ, θ_1, θ_2... phần bề mặt chiếm bởi A_1, A_2..., P_1, P_2... áp suất hơi các chất B_1, B_2...

Phương trình (40.2) chỉ đúng nếu số chỗ mà phức hoạt động chiếm trên bề mặt không vượt quá số chỗ mà các phân tử phản ứng chiếm.

Nếu số chỗ mà phức hoạt động chiếm nhiều hơn so với các chất đầu chiếm, nghĩa là cần thêm chỗ mới để xếp đặt các phân tử sản phẩm thì phương trình tốc độ cần được viết dưới dạng :

$$W = k\,\theta_1^{\nu_1}\theta_2^{\nu_2} \ldots P_1^{\gamma_1} P_2^{\gamma_2} \ldots \theta_o^{\nu_o} \quad (40.3)$$

trong đó θ_o là phần bề mặt tự do, còn ν_o là hệ số tỉ lượng tương ứng.

Nếu chấp nhận mỗi phân tử chỉ hấp phụ trên bề mặt tại một điểm thì ν_o có thể tính bằng hiệu giữa tổng số chỗ mà sản phẩm và các chất đầu chiếm trên bề mặt, nghĩa là $\nu_o = \sum \nu'_i - \sum \nu_i$.

Phương trình (40.2) và (40.3) do Temkin thiết lập là phương trình tổng quát của phản ứng dị thể, nó bao gồm cả phương trình Langmuir cũng có dạng tương tự nhưng không có thành phần $P_i^{\gamma_i}$, vì theo cơ chế Langmuir các chất chỉ phản ứng ở trạng thái hấp phụ.

Các đại lượng θ_0, θ_1, θ_2... trong các phương trình (40.2) và (40.3) không đo được trực tiếp, vì vậy chúng cần được biểu diễn qua áp suất hoặc nồng độ trong thể tích.

Con đường đơn giản nhất là sử dụng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với giả thiết bề mặt là đồng nhất. Sau đó dựa vào cơ chế của từng phản ứng cụ thể với các giả thiết gần đúng khác nhau, người ta đưa phương trình về dạng đơn giản nhất dễ kiểm tra bằng thực nghiệm. Sau đây là một ví dụ.

Ví dụ 1. Xét phản ứng A → B (ví dụ phản ứng đồng phân hóa). Giả thiết phản ứng xảy ra qua 3 giai đoạn :

1. A(khí) → A(hf)
2. A(hf) → B(hf)
3. B(hf) → B(khí)

trong đó giai đoạn 2 (phản ứng bề mặt) là chậm nhất. Áp dụng phương trình (40.2) đối với giai đoạn 2 (ở đây $\nu_0 = \sum\nu'_i - \sum\nu_i = 0$, ta có : $W = k_2\theta_A$

Theo phương trình Langmuir ta có :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

cho nên

$$W = \frac{k P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \qquad (40.4)$$

với $k = k_2 b_A$

Nếu giả thiết B hấp phụ rất mạnh, nghĩa là $b_B P_B \gg 1 + b_A P_A$, từ (40.4) ta có :

$$W = k' \frac{P_A}{P_B} \qquad (40.5).$$

Với $k' = k_2 \frac{b_A}{b_B}$, như vậy sản phẩm B cản trở phản ứng.

Ngược lại nếu giả thiết A hấp phụ rất mạnh, thì ở áp suất lớn $b_A P_A \gg 1 + b_B P_B$, từ (40.4) ta được phương trình :

$$W = k_2 \qquad (40.6)$$

như vậy phản ứng xảy ra theo bậc không với tốc độ không đổi, vì chất phản ứng A bão hòa trên bề mặt ;

Ở áp suất trung bình ta có :

$$W = \frac{k P_A}{1 + b_A P_A} \qquad (40.7)$$

Ở áp suất thấp ta có :

$$W = kP_A \qquad (40.8)$$

Vậy phản ứng là bậc một.

Ví dụ 2. Cũng phản ứng trên, nhưng giả thiết giai đoạn hấp phụ (giai đoạn 1) là chậm nhất. Để hấp phụ một phân tử ta giả thiết cần một trung tâm trên bề mặt, khi đó $\nu_o = 1$, áp dụng phương trình (40.3) cho giai đoạn 1 ta có :

$$W = k_o P_A \theta_o$$

Vì

$$\theta_o = 1 - \theta_A - \theta_B = \frac{1}{1 + b_A P_A + b_B P_B},$$

cho nên $$W = \frac{k_1 P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \qquad (40.9)$$

Nếu giả thiết cả 2 chất A và B đều hấp phụ yếu thì $b_A P_A + b_B P_B \ll 1$, khi đó

$$W = k_1 P_A, \qquad (40.10)$$

Vậy phản ứng tuân theo quy luật bậc một.

§41. CÁC QUAN ĐIỂM VỀ NGUYÊN NHÂN XÚC TÁC

41.1. Quan điểm vật lí và hóa học

Faraday và Liebig ở thế kỉ 19 cho rằng phản ứng xúc tác dị thể gây ra bởi sự tích lũy chất phản ứng (tăng nồng độ) trên bề mặt do kết quả hấp phụ. Quan điểm thuần túy vật lí này nhanh chóng bị bác bỏ vì sự tính toán cho thấy sự tăng tốc độ do tăng nồng độ là bé hơn nhiều so với tốc độ thực của phản ứng. Sabatier và Ipatiev đầu thế kỉ 20 là những người đầu tiên đưa ra quan điểm hóa học về xúc tác. Thuyết hợp chất trung gian của Sabatier (1913) có thể cụ thể hóa bằng các ví dụ sau :

Hiđro hóa etilen trên niken :

$$H_2 + 2Ni \rightarrow H_2Ni_2$$
$$H_2Ni_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + 2Ni \ ;$$

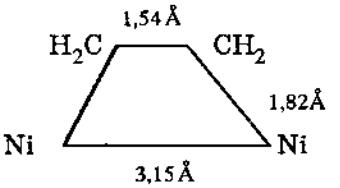
Oxi hóa CO trên đồng oxit :

$$CO + CuO \rightarrow CO_2 + Cu$$
$$Cu + 1/2O_2 \rightarrow CuO$$

Các quan điểm hiện đại về nguyên nhân xúc tác cũng khẳng định về bản chất hóa học của hiện tượng nhưng chi tiết hóa về cơ chế tác dụng của bề mặt, đặc biệt về các cấu trúc của các trung tâm hoạt động.

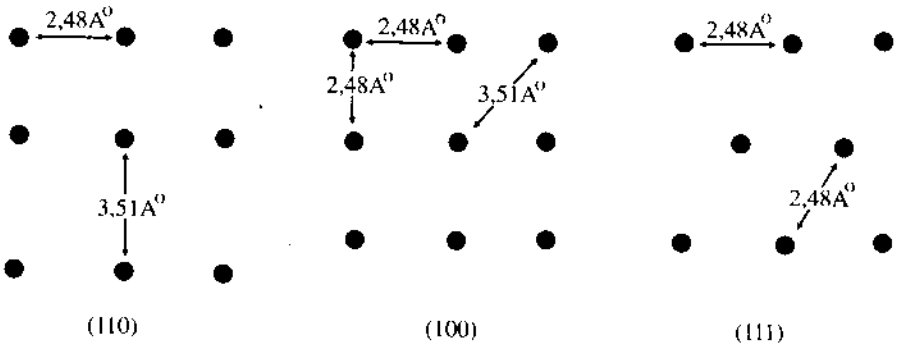
41.2. Vai trò của các yếu tố hình học và năng lượng. Thuyết đa vị của Balandin

Chẳng hạn khảo sát phức etilen trên bề mặt niken



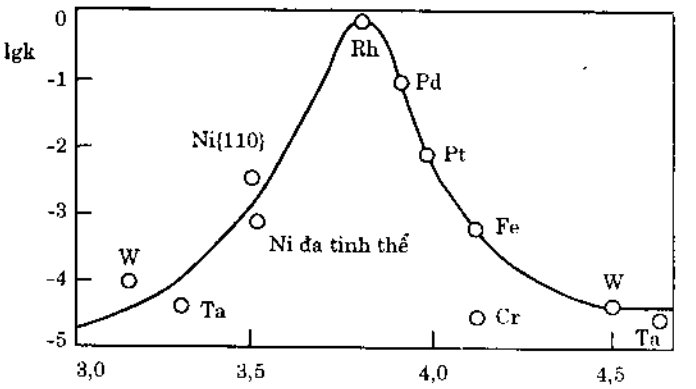
Từ sự suy luận thuần túy hình học có thể chờ đợi phức càng hoạt động nếu góc hóa trị $\widehat{NiCC}$ càng lệch nhiều (trong giới hạn nhất định) khỏi góc tứ diện của cacbon bằng 109°28'. Mặt khác góc $\widehat{NiCC}$ phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử niken. Khoảng cách đó đối với các mặt tinh thể khác nhau được mô tả trên hình (41.1).

Sự tính toán cho thấy nếu chấp nhận khoảng cách Ni-C bằng 1,82Å (như trong $Ni(CO)_4$, khoảng cách C-C bằng 1,54 Å (hiđrocacbon mạch thẳng) thì ứng với 2 khoảng cách Ni- Ni bằng 2,48 và 3,51 Å góc hóa trị $\widehat{NiCC}$ tương ứng bằng 105° và 123°.



Hình 41.1.
Khoảng cách giữa nguyên tử trên 3 mặt tinh thể của niken (lập phương tâm mặt)

Giá trị sau lệch nhiều hơn giá trị trước so với góc tứ diện (109,28°) vì vậy có thể chờ đợi khoảng cách 3,51Å là thích hợp hơn. Thực nghiệm chứng minh điều đó. Khi nghiên cứu phản ứng hiđro hóa etilen trên các màng mỏng kim loại khác nhau người ta nhận thấy hoạt tính xúc tác phụ thuộc khoảng cách giữa các nguyên tử trên bề mặt (hình 41.2). Nếu so sánh hai đồ thị 41.2 và 39.1 ta thấy rođi trong hai trường hợp đều có hoạt tính cao nhất đối với phản ứng nghiên cứu.



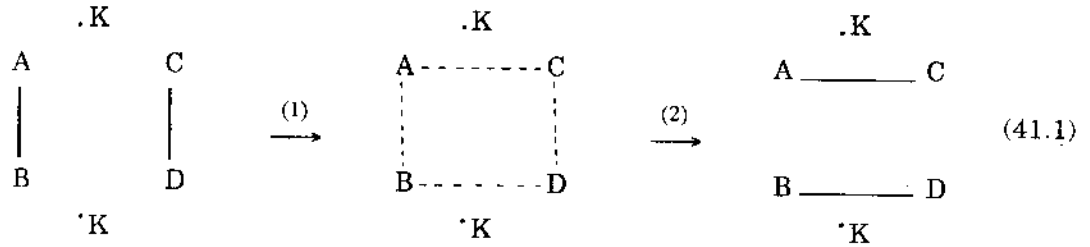
Hình 41.2.
Sự phụ thuộc hoạt tính (lgk ở 0°C) các kim loại khác nhau vào khoảng cách giữa các nguyên tử đối với phản ứng hiđro hóa etilen.

Vai trò của yếu tố hình học được đề cập đến đầy đủ nhất trong *thuyết đa vị của Balandin* (1929). Ngoài ra thuyết này còn đề cập đến vai trò của yếu tố năng lượng.

Thuyết đa vị cho nguyên nhân xúc tác là tự biến dạng phân tử khi nó hấp phụ lên những trung tâm nhất định trên bề mặt gồm nhiều điểm gọi là đa vị.

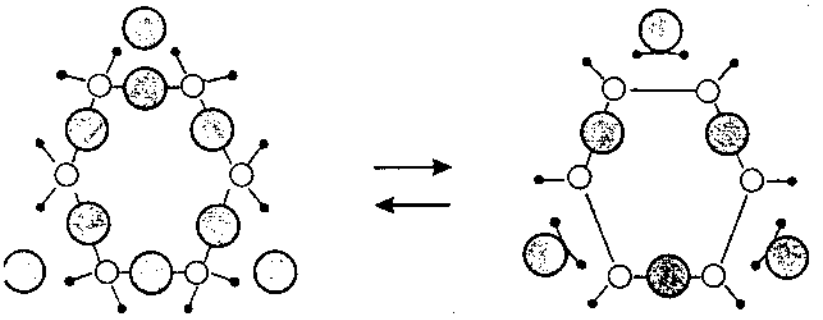
Trung tâm đa vị là những trung tâm kết tinh chưa kịp phát triển, hoặc một vùng nhỏ của mạng tinh thể trên đó các nguyên tử được sắp xếp hoàn chỉnh tùy theo kiểu mạng lưới. Những nguyên tử khác trên bề mặt không thuộc trung tâm đa vị không có hoạt tính xúc tác nhưng có thể là tâm hấp phụ.

Giữa trung tâm đa vị và phân tử hấp phụ trên đó để phản ứng cần có sự tương ứng về hình học và năng lượng. Chẳng hạn sơ đồ phản ứng trên trung tâm hai điểm có thể hình dung như sau :



(41.1)

Theo sơ đồ này, dưới tác dụng của hai nguyên tử K hai liên kết AB và CD bị đứt để hình thành hai liên kết mới AC và BD. Yêu cầu tương ứng về hình học ở đây đòi hỏi khoảng cách KK phải thích hợp với cấu hình phức ABCD để phản ứng xảy ra thuận lợi nhất.



Hình 41.3.
Dehiđro - hiđro hóa C_6H_6 theo Balandin

◍ nguyên tử xúc tác,
○ nguyên tử cacbon,
• nguyên tử hiđro.

Ví dụ điển hình nhất là phản ứng đehiđro hóa xyclohexan trên trung tâm sáu điểm (hình 41.3). Sự tương ứng hình học ở đây không chỉ về khoảng cách mà về cả tính đối xứng của tinh thể. Trung tâm sáu điểm trên hình 41.3 chỉ có trên các mặt tinh thể hai hệ lập phương tâm mặt (ví dụ mặt {111} của Ni trên hình 41.1) và lục giác đặc khít nhất. Thực nghiệm cho thấy những kim loại thuộc hai hệ tinh thể này có khoảng cách giữa các nguyên tử nằm trong giới hạn 2,48 - 2,77Å đều có hoạt tính xúc tác đối với phản ứng đehiđro - hiđro hóa xyclohexan - benzen. Đó là các kim loại Pt, Pd, Ir, Cu, Co, Ni thuộc hệ lập phương tâm mặt và Re, Tc, Os, Zn, Ru thuộc hệ lục giác.

Yêu cầu thứ hai - tương ứng về năng lượng, đòi hỏi năng lượng liên kết giữa chất phản ứng và chất xúc tác phải có giá trị thích hợp. Để cụ thể ta trở lại sơ đồ (41.1). Năng lượng liên kết giữa chất phản ứng và chất xúc tác đo bằng thế hấp phụ $q = q_{AK} + q_{BK} + q_{CK} + q_{DK}$ của phức ABCD trên bề mặt. Ý nghĩa của yêu cầu tương ứng về năng lượng là ở chỗ nếu q quá lớn thì phức sẽ hấp phụ bất thuận nghịch và che phủ bề mặt, còn nếu q bé quá thì các liên kết tương ứng không thể đứt và hình thành, do vậy q cần phải có giá trị tối ưu. Cách tìm q tối ưu như sau.

Gọi Q_{AB} và Q_{CD} là năng lượng liên kết các phân tử AB và CD. Hiệu ứng nhiệt của các giai đoạn (1) và (2) trong sơ đồ (41.1) tương ứng bằng

$$E_1 = -Q_{AB} - Q_{CD} + q \qquad (41.2)$$

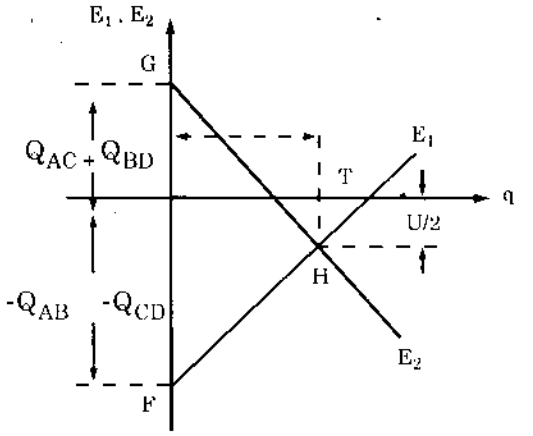
$$E_2 = Q_{AC} + Q_{BD} - q \qquad (41.3)$$

Hiệu ứng nhiệt của toàn quá trình bằng :

$$E_1 + E_2 = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD} = U \qquad (41.4)$$

Có thể giả thiết tốc độ giai đoạn (1) và (2) càng lớn nếu mối hiệu ứng nhiệt E_1 và E_2 tương ứng càng lớn. Khi thay đổi chất xúc tác giá trị q thay đổi. Sự phụ thuộc của E_1 và E_2 vào q theo các phương trình (41.2) và (41.3) được biểu diễn bằng đồ thị trên hình (41.4).

Sự suy luận đơn giản cho thấy q tối ưu đạt được khi $E_1 = E_2$, nghĩa là khi q = OT (xem hình vẽ). Thực vậy nếu q > OT thì giai đoạn (1) tuy có thể xảy ra nhanh hơn nhưng giai đoạn (2) trở thành quyết định tốc độ lại xảy ra chậm hơn. Ngược lại nếu q < OT giai đoạn (2) tuy có thể xảy ra nhanh hơn nhưng giai đoạn (1) trở thành quyết định tốc độ lại xảy ra chậm hơn. Trên hình vẽ tam giác FHG là tam giác vuông cân nên OT = FG/2, do đó



Hình 41.4.
Đường biểu diễn hiệu ứng nhiệt của phản ứng phụ thuộc thế hấp phụ q

$$q_{tối\ ưu} = \frac{|Q_{AB}| + |Q_{CD}| + Q_{AC} + Q_{BD}}{2} = \frac{s}{2} \qquad (41.5)$$

trong đó $$s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD} \qquad (41.6)$$

là tổng năng lượng các liên kết bị đứt và hình thành. Như vậy chất xúc tác K sẽ có hoạt tính cao nhất đối với phản ứng cho sẵn nếu thế hấp phụ $q = \sum_i q_{iK}$ của các nguyên tử i trực tiếp tham gia phản ứng bằng một nửa tổng năng lượng các liên kết giữa các nguyên tử i hình thành và bị đứt (s/2). Đó là quy tắc lựa chọn chất xúc tác về năng lượng theo thuyết đa vị.

Giá trị s có thể biết được từ các giá trị của năng lượng liên kết. Để tính các giá trị q_{iK} Balandin đề ra phương pháp động học : xác định q_{iK} dựa trên năng lượng hoạt hoá thực nghiệm của một số phản ứng nhất định xảy ra trên chất xúc tác K.

Một ví dụ : tính q_{iK} trên cơ sở 3 phản ứng xảy ra trên cùng một chất xúc tác K cho sẵn :

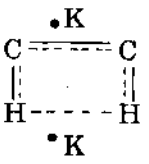
a) Đehiđro hóa hiđrocacbon,

b) Hiđro hóa rượu,

c) Đehiđrat hóa rượu.

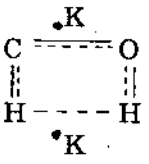
Giả thiết đối với cả 3 phản ứng giai đoạn hình thành phức đa vị là chậm nhất. Phức đa vị và hiệu ứng nhiệt hình thành phức đa vị tương ứng như sau :

a) Đehiđro hóa hiđrocacbon :



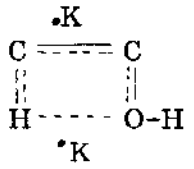
$$E_a = -2Q_{CH} + 2q_{CK} + 2q_{HK} \qquad (41.7)$$

b) Đehiđro hóa rượu :



$$E_b = -Q_{CH} - Q_{OH} + q_{CK} + 2q_{HK} + q_{OK} \qquad (41.8)$$

c) Dehidrat hoá rượu :



$$E_C = -Q_{CH} - Q_{CO} + 2q_{CK} + q_{HK} + q_{OK} \qquad (41.9)$$

Giải hệ 3 phương trình trên ta tìm được :

$$q_{CK} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}E_a + (E_c - E_b) + Q_{CO} + Q_{CH} - Q_{OH}\right] \qquad (41.10)$$

$$q_{OK} = \frac{1}{2}\left[E_c + E_b - \frac{3}{2}E_a + Q_{CO} + Q_{OH} - Q_{CH}\right] \qquad (41.11)$$

$$q_{HK} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}E_a + (E_b - E_c) + Q_{CH} + Q_{OH} - Q_{CO}\right] \qquad (41.12)$$

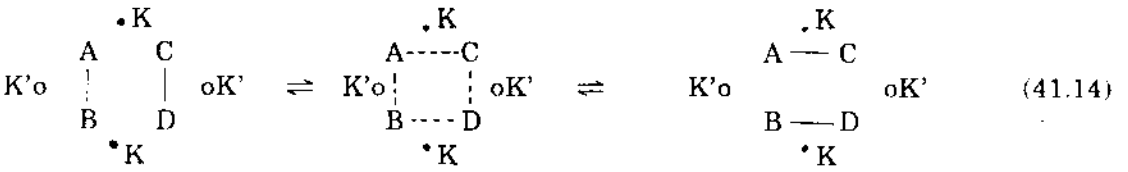
Balandin cho rằng hiệu ứng nhiệt E của giai đoạn chậm nhất liên quan với năng lượng hoạt hoá ε của phản ứng bởi hệ thức :

$$\varepsilon = \frac{3}{4}E \qquad (41.13)$$

trong đó hệ số 3/4 được đưa vào để chỉ trong phản ứng xúc tác xảy ra sự biến dạng chứ không phải sự đứt hoàn toàn liên kết. Như vậy nếu biết năng lượng hoạt hóa và năng lượng liên kết, từ các biểu thức (41.10) (41.13) tính được q_{iK}. Các kết quả nhận được trong nhiều trường hợp tỏ ra phù hợp với thực nghiệm.

Bên cạnh một số ưu điểm, thuyết đa vị gặp một số khó khăn và nhược điểm.

1) Sự chấp nhận phức đa vị nói chung mâu thuẫn với nguyên lí cân bằng vi mô đòi hỏi 2 phản ứng thuận và nghịch phải đi qua cùng một trạng thái trung gian. Ví dụ xét phản ứng trên trung tâm hai điểm :



(41.14)

phản ứng thuận xảy ra trên trung tâm KK, còn phản ứng nghịch xảy ra trên trung tâm K'K', như vậy trạng thái trung gian trong 2 trường hợp là khác nhau là điều không chấp nhận được. Để khỏi mâu thuẫn ta buộc phải chấp nhận cả phản ứng thuận và nghịch đều xảy ra trên trung tâm 4 điểm KKK'K' và như vậy loại trừ vai trò của trung tâm 2 điểm.

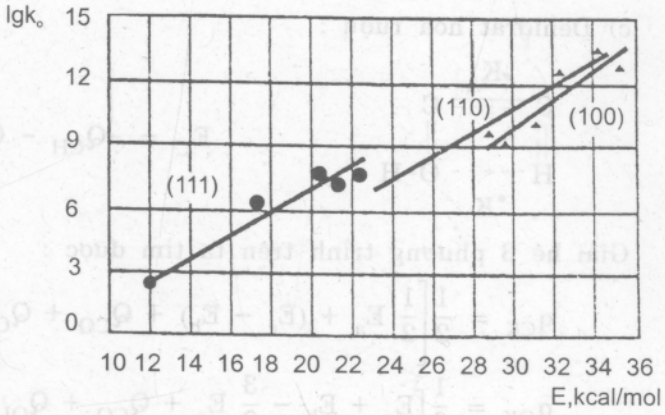
2) Thuyết đa vị chỉ khảo sát phản ứng trong trường hợp các chất phản ứng hấp phụ đồng thời trên trung tâm đa vị, loại trừ cơ chế va đập trực tiếp các phân tử từ pha khí lên các phân tử hấp phụ (cơ chế Rideal Eley) cũng phổ biến trong xúc tác dị thể.

Thuyết đa vị quy việc lựa chọn chất xúc tác (về mặt năng lượng) vào việc tìm thế hấp phụ q_{iK} tối ưu mà không xét đến các yếu tố khác.

41.3. Các quan điểm electron về xúc tác

Trước hết nêu một số ví dụ minh họa vai trò các khuyết tật tinh thể đến hoạt tính của chất xúc tác rắn. Khi nghiên cứu phản ứng phân hủy hơi axit fomic trên chất xúc tác bạc Sosnovsky nhận thấy rằng hoạt tính xúc tác thay đổi khi bắn phá bề mặt bạc

bằng các ion dương của agon, trong đó đối với cả 3 mặt tinh thể (111), (110) và (100) khi tăng cường độ bắn phá thì cả năng lượng hoạt hóa E và thừa số trước hàm mũ k_o đều tăng và sự biến thiên hai đại lượng này tuân theo nguyên lí bù trừ (5.7), kết quả thực nghiệm được dẫn ra trên hình 41.5.



Hình 41.5.
Phản ứng phân hủy axit fomic trên bề mặt bạc. Đồ thị lgk$_o$ phụ thuộc E. Trên hình vẽ ghi chỉ số các mặt phẳng (T = 150–250°C).

Ví dụ khác : Kohn và Taylor tìm thấy tốc độ phản ứng trao đổi đồng vị hiđro–đơteri trên silicagen ở −195°C tăng 10^9 lần do kết quả bắn phá chất xúc tác bằng nơtron và tia γ. Cho đến nay đã tích lũy được một số lớn số liệu thực nghiệm thể hiện mối tương quan giữa tính chất xúc tác và tính chất electron của chất rắn như độ dẫn điện, công tách electron khỏi bề mặt, bề rộng vùng cấm, nồng độ tạp chất, độ âm điện của nguyên tố, vai trò electron d (xem hình 39.1) vv...

Để giải thích và hệ thống hóa các số liệu thực nghiệm tích lũy được, nhiều quan điểm electron về xúc tác đã xuất hiện.

Mặc dầu hiện tượng xúc tác suy cho cùng có bản chất electron, sự hiểu biết về mặt này còn rất hạn chế. Có hai lí do, một là bản thân lí thuyết electron về chất rắn chưa hoàn hảo mà chỉ là gần đúng, nhất là đối với kim loại, hai là hiện tượng xúc tác phức tạp, hoạt tính không những không phụ thuộc vào tính chất electron trong thể tích vật rắn (yếu tố tập thể) mà còn phụ thuộc vào tính chất riêng biệt của từng trung tâm hoạt động trên bề mặt (yếu tố địa phương), điều mà lí thuyết electron ít đề cập tới.

Sau đây giới thiệu một số tiếp cận electron về hấp phụ hóa học và xúc tác dị thể.

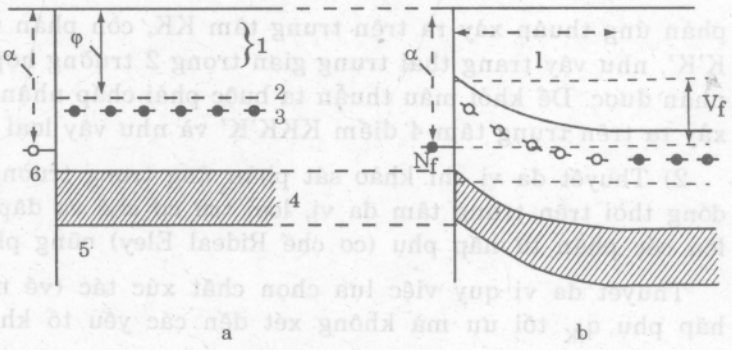
41.3.1. Lí thuyết lớp biên về hấp phụ hóa học

Do kết quả hấp phụ hóa học, mật độ electron hoặc ở lỗ trống trên bề mặt bán dẫn thay đổi. Có thể có mấy trường hợp sau :

Nếu sự hấp phụ xảy ra trên chất bán dẫn kiểu n (bán dẫn electron) trong đó chất bị hấp phụ cướp electron của bề mặt và trở thành ion âm (hấp phụ anion) thì nồng độ electron ở bề mặt (lớp biên) giảm.

Nếu sự hấp phụ xẩy ra trên bán dẫn kiểu p (bán dẫn lỗ), trong đó chất bị hấp phụ nhường electron cho bề mặt và trở thành ion dương (hấp phụ cation) thì nồng độ lỗ trống ở lớp biên giảm.

Trong cả hai trường hợp mặc dầu hướng di chuyển

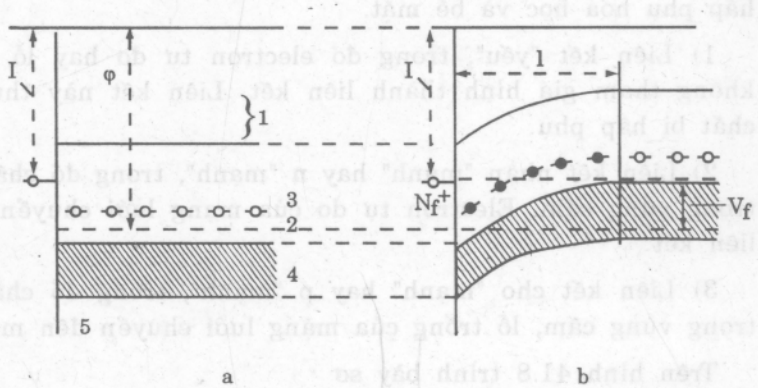


Hình 41.6.
Sơ đồ biểu diễn sự hấp phụ anion trên bán dẫn kiểu n.
a – Chất bán dẫn trước hấp phụ ; b – sau hấp phụ
1 – Vùng dẫn ; 2 – mức fecmi ; 3 – mức cho ; 4– vùng hóa trị ; 5 – chất bán dẫn ; 6 – chất bị hấp phụ.

electron ngược nhau nhưng nồng độ chất mang dòng (electron, lỗ trống) đều giảm, do đó độ dẫn điện của chất hấp phụ giảm. Ta gọi đó là *sự hấp phụ tiêu hao*.

Trường hợp thứ hai gọi là *hấp phụ tích lũy* xảy ra nếu do kết quả hấp phụ nồng độ chất mang dòng trong chất rắn tăng lên, đó là trường hợp hấp phụ cation trên bán dẫn kiểu n hoặc hấp phụ anion trên bán dẫn kiểu p.

Để mô tả các hiện tượng này Aigrain, Dugas, Hauffe, Weisz đã đề ra thuyết lớp biên mà nội dung có thể minh họa trên hình 41.6 và 41.7.



Hình 41.7.
Sơ đồ biểu diễn sự hấp phụ cation trên bán dẫn kiểu p
a – chất bán dẫn trước hấp phụ ; b – sau hấp phụ.
1 – vùng dẫn ; 2 – mức Fermi ; 3 – mức nhận ; 4 – vùng hóa trị ;
5 – chất bán dẫn ; 6 – chất bị hấp phụ ;

Xét sự hấp phụ anion trên bán dẫn kiểu n (hình 46.1), nếu gọi α– ái lực electron của nguyên tử bị hấp phụ và φ – công tách electron của chất bán dẫn thì khả năng hấp phụ của nguyên tử đầu tiên bằng $(\alpha-\varphi)e$, trong đó e – điện tích của electron. Quá trình hấp phụ càng xảy ra thì chất bán dẫn càng nghèo electron và bề mặt càng tích điện dương, do đó công tách electron tăng lên, mức Fermi hạ xuống (hình 41.6b). Giả thiết sau khi hấp phụ N nguyên tử mức Fermi hạ xuống một giá trị V_f, cân bằng với hóa thế của nguyên tử bị hấp phụ, khi đó sự hấp phụ dừng lại (đạt cân bằng), N_f electron bị tiêu hao trong lớp bề mặt có độ sâu l.

Đối với sự hấp phụ cation trên bán dẫn p (hình 41.7) năng lượng hấp phụ của nguyên tử đầu tiên bằng $(\varphi - I)e$, trong đó I – thế ion hóa nguyên tử bị hấp phụ. Quá trình hấp phụ càng xảy ra mức Fermi càng được nâng lên, cho đến khi cân bằng với thế năng của nguyên tử bị hấp phụ. Khi đó sự hấp phụ dừng lại. Nếu có N_f nguyên tử bị hấp phụ thì bấy nhiêu electron được chuyển vào lấp các lỗ trống của chất bán dẫn trên lớp bề mặt có độ sâu l (hình 41.7b).

Nếu chấp nhận mật độ điện tích trong lớp biên l là không đổi có thể chứng minh được hệ thức

$$N_f = \frac{K}{2\pi e} n_o V_f \qquad (41.15)$$

trong đó k – độ thấm điện môi ; n – nồng độ chất mang dòng trong thể tích bán dẫn. Thay các giá trị điển hình của các thông số trong phương trình (41.15) có thể tính được N_f, kết quả cho thấy đối với sự hấp phụ tiêu hao khi cân bằng độ che phủ bề mặt đạt khoảng 1%. Mặc dầu giá trị thu được phù hợp với một số hệ hấp phụ, lí thuyết lớp biên có nhiều nhược điểm là quá nhấn mạnh đến yếu tố vật lí thuần túy của hiện tượng mà xem nhẹ đặc trưng hóa học của bề mặt chất hấp phụ.

Trong các sơ đồ năng lượng vừa xét, các mức cho và nhận nằm trong vùng cấm biểu thị các trạng thái năng lượng gây ra bởi những khuyết tật trong tinh thể. Tamm chứng minh rằng sự phá vỡ tính liên tục trên bề mặt lí tưởng làm xuất hiện các mức năng lượng trong vùng cấm, và electron các mức đó (gọi là mức Tamm) có khả năng di động trên bề mặt, không đi vào pha thể tích.

41.3.2. Lí thuyết electron về xúc tác bán dẫn của Volkenstein

Lí thuyết này đưa ra giả thiết về ba kiểu liên kết giữa nguyên tử hoặc phân tử hấp phụ hóa học và bề mặt.

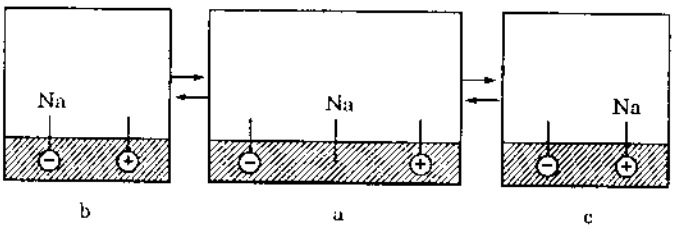
1) Liên kết "yếu", trong đó electron tự do hay lỗ trống của mạng lưới tinh thể không tham gia hình thành liên kết. Liên kết này thực hiện bằng một electron của chất bị hấp phụ.

2) Liên kết nhận "mạnh" hay n "mạnh", trong đó chất bị hấp phụ nằm ở mức nhận trong vùng cấm. Electron tự do của mạng lưới chuyển đến mức nhận để hình thành liên kết.

3) Liên kết cho "mạnh" hay p "mạnh", trong đó chất bị hấp phụ nằm ở mức cho trong vùng cấm, lỗ trống của mạng lưới chuyển đến mức này để hình thành liên kết

Trên hình 41.8 trình bày sơ đồ 3 kiểu liên kết nói trên của nguyên tử natri trên bề mặt. Electron tự do và lỗ trống của mạng lưới tinh thể được xem như những hóa trị tự do.

Dựa vào quy luật phân bố electron trong chất bán dẫn (thống kê Fermi Dirac) có thể tính được nồng độ tương đối các kiểu hấp phụ hóa học trên bề mặt.



Hình 41.8. 3 kiểu liên kết hấp phụ hóa học theo Volkenstein.
a) liên kết "yếu".
b) Liên kết nhận "mạnh" hay n "mạnh".
c) Liên kết cho "mạnh" hay p "mạnh".

Nếu kí hiệu N^o, N^-,N^+ là số phân tử hấp phụ liên kết "yếu", liên kết nhận "mạnh" và liên kết cho "mạnh" tương ứng trên bề mặt thì dựa vào các công thức (57.9), (57.10) (Hóa lí tập 2) và sơ đồ 41.9a có thể viết các biểu thức :

$$\frac{N^-}{N^o + N^-} = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon_o^+ - \nu^-)/KT}} \qquad (41.16)$$

và

$$\frac{N^+}{N^o + N^+} = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon_o^+ - \omega^+)/KT}} \qquad (41.17)$$

Nếu kí hiệu

$$\eta^o \equiv \frac{N^o}{N} \; ; \; \eta^- \equiv \frac{N^-}{N} \; ; \; \eta^+ \equiv \frac{N^+}{N} \; ; \qquad (41.18)$$

Trong đó $N = N^o + N^- + N^+$ - tổng số các tiểu phân hấp phụ hóa học, và lưu ý

$$\eta^o + \eta^- + \eta^+ \equiv 1 \qquad (41.19)$$

Từ các biểu thức (48.27) - (48.30) có thể nhận được :

$$\eta^o = \frac{1}{1 + 2e^{\frac{-\Delta U}{KT}} Ch \frac{(\varepsilon_o^+ - U^+)}{KT}} \qquad (41.20)$$

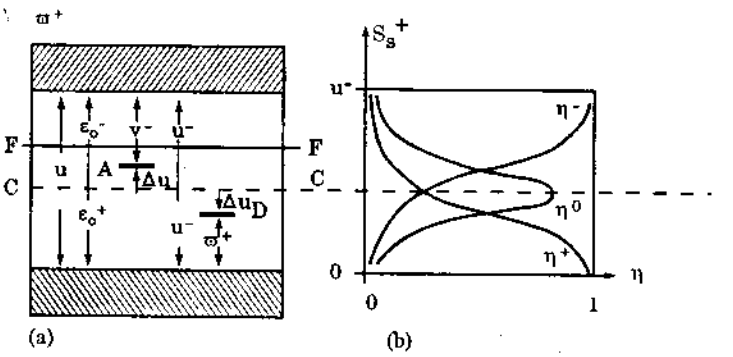
$$\eta^- = \frac{e^{-\frac{\Delta U}{KT} + \frac{\varepsilon_o^+ - U^+}{KT}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta U}{KT}} Ch \frac{\varepsilon_o^+ - U^+}{KT}} \qquad (41.21)$$

$$\eta^+ = \frac{e^{-\frac{\Delta U}{KT} - \frac{\varepsilon_o^+ - U^+}{KT}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta U}{KT}} Ch \frac{\varepsilon_o^+ - U^+}{KT}} \qquad (41.22)^*$$

Đồ thị biểu diễn η^0, η^-, η^+ phụ thuộc mức Fermi được trình bày trên hình 41.9b.

Nếu giả thiết tốc độ phản ứng xúc tác tỉ lệ với nồng độ của một trong ba kiểu hấp phụ hoá học thì khi tăng mức Fermi tốc độ phản ứng có thể tăng giảm hoặc đi qua cực đại. Như vậy mức Fermi đóng vai trò cái thước điều chỉnh hoạt tính xúc tác.

Tùy theo tính chất phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào mức Fermi các phản ứng được phân thành hai loại : phản ứng cho và phản ứng nhận. Phản ứng mà tốc độ tăng khi hạ thấp mức Fermi được gọi là phản ứng cho, còn tốc độ tăng khi nâng cao mức Fermi được gọi là phản ứng nhận.



Hình 41.9.
Sơ đồ vùng của bán dẫn (a) và sự phụ thuộc nồng độ chất hấp phụ vào mức Fermi (b).
1 – Vùng hóa trị ; 2 – vùng dẫn ; FF – mức Fermi ; CC – giữa vùng cấm ; u – chiều rộng vùng cấm ; A – mức nhận ; D – mức cho ; ε_o^+, ε_o^-, U^+, U^-, ω^+, V^-, ΔU – khoảng cách giữa các vùng và các mức.

Mức Fermi của chất bán dẫn có thể nâng lên bằng cách thêm các tạp chất cho electron, ví dụ Ga_2O_3 trong ZnO, và có thể hạ xuống bằng cách thêm các tạp chất nhận electron, ví dụ Li_2O trong NiO.

Lấy ví dụ phản ứng trao đổi $H_2 - D_2$ xảy ra trên ZnO (bán dẫn kiểu n). Tốc độ phản ứng này tăng khi thêm Al_2O_3 hoặc Ga_2O_3 (tạp chất cho) vào ZnO và giảm khi thêm Li_2O (tạp chất nhận). Vậy có thể giả thiết đây là phản ứng nhận (electron chuyển từ chất xúc tác sang chất phản ứng) xảy ra theo sơ đồ :

$$H_2 \rightleftharpoons 2H_{hf}^+ + 2e \qquad \text{(nhanh)}$$

$$D_2 \rightleftharpoons 2D_{hf}^+ + 2e \qquad \text{(nhanh)}$$

$$H_{hf}^+ + D_{hf}^+ + 2e \rightleftharpoons HD \qquad \text{(chậm)}$$

(*) Hàm cosin hipecbolic $Chx = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$

Một ví dụ khác là phản ứng phân hủy N_2O xảy ra trên NiO (bán dẫn kiểu p) ; tốc độ phản ứng này tăng khi thêm Li_2O (tạp chất nhận) vào NiO, giảm khi thêm In_2O_3 (tạp chất cho), vì vậy có thể giả thiết đây là phản ứng cho (chất phản ứng nhường electron cho chất xúc tác) xảy ra theo sơ đồ :

$$N_2O \rightarrow N_2 + O^- + P \quad \text{(nhanh)}$$
$$2O^- + 2p \rightarrow O_2 \quad \text{(chậm)}$$

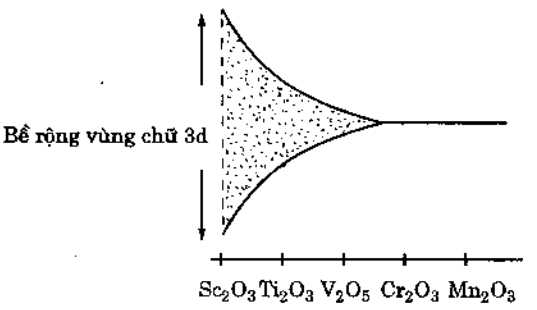
Trên đây trình bày những điểm chính của lí thuyết electron về xúc tác bán dẫn của Volkenstein

Bên cạnh vẻ đẹp toán học, lí thuyết electron gặp một số nhược điểm và khó khăn. Nhược điểm của lí thuyết này là nó xem mức Fermi như cái thước điều chỉnh hoạt tính xúc tác, trong thực tế Fermi tuy có ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác nhưng không phải là yếu tố quyết định. Mức Fermi điều khiển nồng độ chất mang dòng (electron tự do, lỗ trống) trong thể tích chất bán dẫn, tuy nhiên hoạt tính xúc tác không chỉ phụ thuộc vào nồng độ chất mang dòng (đối với phản ứng oxi hóa khử) mà còn phụ thuộc vào tính chất của từng trung tâm riêng biệt trên bề mặt.

Chính vì vậy khi đối chiếu những dự đoán của lí thuyết với kết quả thực nghiệm người ta thấy có trường hợp phù hợp, có trường hợp mâu thuẫn. Hơn nữa những so sánh như vậy nhiều khi ít căn cứ, vì đối tượng khảo sát của lí thuyết bán dẫn thường là những chất siêu tinh khiết hoặc chứa một hàm lượng tạp chất cực bé (nồng độ chất mang dòng khoảng $10^{13} - 10^{14}$ cm^{-3} ứng với nồng độ tạp chất 0,001 - 0,0001%) trong khi đó độ tinh khiết của những chất xúc tác bán dẫn thường dùng ít khi vượt quá 99,90 - 99,99%. Có thể nghĩ rằng những chất xúc tác bán dẫn trong phòng thí nghiệm và nhất là trong công nghiệp thường là "bẩn tuyệt đối", các mức tạp chất cho và nhận đều no đến mức nếu không phải trên toàn bề mặt thì ở những vùng nhất định có thể hình thành pha mới có hoạt tính xúc tác khác hẳn so với chất xúc tác tinh khiết. Chính vì vậy những dự đoán của lí thuyết electron về xúc tác rất khó kiểm tra.

41.4. Yếu tố tạo phức trong xúc tác dị thể

Các nguyên tố chuyển tiếp (có lớp electron d chưa đầy) và các hợp chất của chúng thường có hoạt tính xúc tác cao. Tuy nhiên sơ đồ vùng năng lượng nói chung không thể dùng để xét các hợp chất này. Chẳng hạn đối với các hợp chất nguyên tố chuyển tiếp, vì có lớp electron d chưa bão hòa nên lẽ ra chúng phải có tính dẫn điện kim loại, tuy nhiên tính chất này chỉ có ví dụ đối với Ti_2O_3 và V_2O_5, còn oxit các nguyên tố tiếp theo (thuộc chu kì IV) đều có tính bán dẫn điển hình. Morin giải thích điều này bằng sơ đồ tách mức d vẽ trên hình 41.10



Hình 41.10.
Sơ đồ tách mức 3d thành vùng 3d của các oxit kim loại chuyển tiếp.

Đối với các oxit Sc_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_5 vì tương tác cation - cation mạnh nên dễ hình thành vùng 3d. Đối với các oxit tiếp theo chỉ có tương tác cation - anion nên mức 3d không tách thành vùng mà khu trú ở từng cation riêng biệt. Electron khu trú tại các cation ít linh động, tính dẫn điện của tinh thể được giải thích bằng sơ đồ biến đổi hóa trị. Ví dụ đối với NiO tinh khiết ta có sơ đồ sau :

$$O^{2-}(2p^6) + Ni^{2+}(3d^8) \rightarrow O^-(2p^5) + Ni^+(3d^9)$$
$$Ni^{2+}(3d^8) + Ni^{2+}(3d^8) \rightarrow Ni^{3+}(3d^7) + Ni^+(3d^9)$$

Có quan điểm (Ioffê) cho rằng các chất bán dẫn mà sự dẫn điện thực hiện bằng cơ chế biến đổi hóa trị (Mn_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, Ni_2O_3) có khả năng kích thích liên kết σ trong phân tử (chất xúc tác hoạt động σ). Còn các chất bán dẫn, trong đó các electron d được tập thể hóa, có khuynh hướng hình thành phức π với các hợp chất có liên kết kép (chất xúc tác hoạt động π).

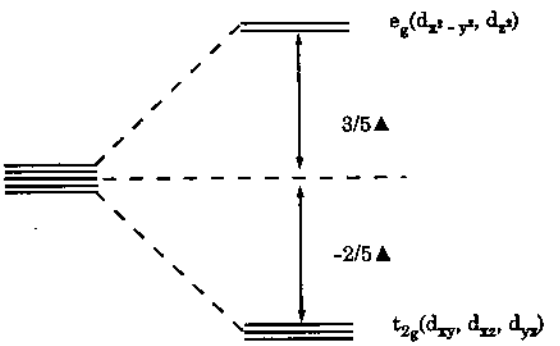
Trong việc xét khả năng hình thành phức hoạt động trên bề mặt có thể sử dụng lí thuyết trường tinh thể và trường phối tử.

41.4.1. Thuyết trường tinh thể

Theo thuyết này nguyên nhân bền vững của phức là lực hút tĩnh điện giữa ion trung tâm và các phối tử là ion hoặc phân tử phân cực xung quanh. Lực tương tác có bản chất thuần túy tĩnh điện, giống như trong tinh thể ion, từ đó xuất hiện tên gọi trường tinh thể, mặc dầu phức khảo sát có thể không ở pha rắn.

Điểm mấu chốt của thuyết trường tinh thể là chấp nhận sự tách các mức d của ion trung tâm dưới tác dụng của trường tạo ra bởi các phối tử.

Ví dụ đối với phức bát diện, nếu hình dung 6 phối tử nằm trên 3 trục x, y, z đi qua ion trung tâm thì do lực đẩy không đồng đều giữa các obitan d và phối tử tích điện âm, 2 obitan $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} nằm theo 3 trục x, y, z sẽ bị đẩy mạnh hơn, có năng lượng cao hơn, chúng được kí hiệu e_g, còn 3 obitan d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} nằm theo đường chéo giữa các trục sẽ bị đẩy yếu hơn, có năng lượng thấp hơn, chúng được kí hiệu t_{2g}. Sơ đồ tách mức d được vẽ trên hình 41.11. khoảng tách mức được kí hiệu Δ hoặc 10Dq. Vì năng lượng trung bình của 5 obitan không thay đổi, do đó so với trước khi tách, mức e_g nằm cao hơn 3/5Δ, còn mức t_{2g} nằm thấp hơn 2/5Δ. Đối với các phức khác nhau khoảng cách Δ thay đổi tùy theo bản chất các phối tử và sắp xếp theo thứ tự (gọi là dãy quang hóa) tăng dần như sau :



Hình 41.11.
Sơ đồ tách các mức d trong trường bát diện

$$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^-$$

Trong bảng 41.1 ghi số electron d của các ion kim loại chuyển tiếp thuộc chu kì IV.

Bảng 41.1. ***Số electron 3d của các ion M^{2+} và M^{3+} của các nguyên tố chuyển tiếp thuộc chu kì IV***

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
M^{2+}	2	3	4	5	6	7	8	9
M^{3+}	1	2	3	4	5	6	7	8

Khi hình thành phức của các nguyên tố nói trên, electron d được xếp vào các mức t_{2g} và e_g. Có 2 cách sắp xếp : hoặc xếp đầy 3 mức t_{2g} trước (tối đa 6 electron) rồi mới xếp vào 2 mức e_g (tối đa 4 electron), hoặc là sắp xếp sao cho tổng số spin của các electron đạt giá trị cực đại. Khuynh hướng đầu dễ thực hiện nếu khoảng cách Δ

lớn (trường mạnh) kết quả dẫn đến sự hình thành phức có spin thấp ; khuynh hướng sau chiếm ưu thế nếu Δ bé (trường yếu), kết quả dẫn đến sự hình thành phức có spin cao.

Nếu m electron được xếp vào mức t_{2g} thì năng lượng được hạ xuống $-2/5.m\Delta$, nếu n electron được xếp vào mức e_g thì năng lượng được tăng lên $3,5n\Delta$. Như vậy đối với phức có cấu trúc electron $(t_{2g})^m(e_g)^n$ thì năng lượng tổng cộng được giải phóng ra gọi là năng lượng bền hóa trường tinh thể (BHTTT) sẽ bằng $\Delta(3n - 2m)/5$.

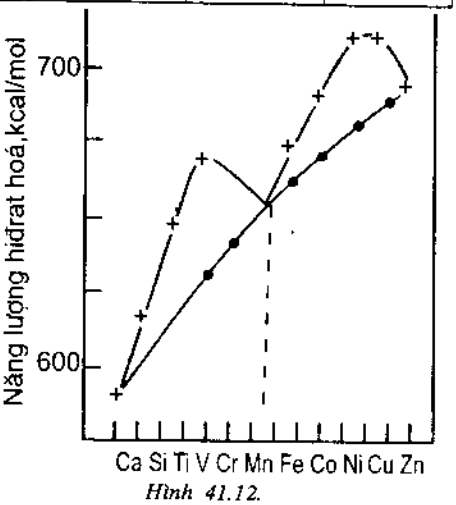
Cách sắp xếp electron d và năng lượng BHTTT đối với các ion khác nhau trong trường bát diện được dẫn ra ở bảng 41.2.

Bảng 41.2. ***Sự phân bố electron 3d và năng lượng BHTTT đối với các ion khác nhau trong trường bát diện***

Số electron 3d	Ion	Phức spin cao (trường yếu)		Năng lượng BHTTT, Δ	Phức spin thấp (trường mạnh)		Năng lượng BHTTT, Δ
		t_{2g}	eg		t_{2g}	eg	
1	Ti^{3+}, V^{4+}	↑		−0,4	↑		−0,4
2	Ti^{2+}, V^{3+}	↑ ↑		−0,8	↑ ↑		−0,8
3	V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	↑ ↑ ↑		−1,2	↑ ↑ ↑		−1,2
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{4+}	↑ ↑ ↑	↑	−0,6	↑ ↓ ↑ ↑		−1,6
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{4+}	↑ ↑ ↑	↑ ↑	0	↑ ↓ ↑ ↓ ↑		−2,0
6	Fe^{2+}, Co^{3+}	↑ ↓ ↑ ↑	↑ ↑	−0,4	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓		−2,4
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↑ ↑	−0,8	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑	−1,8
8	Ni^{2+}	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↑	−1,2	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↑	−1,2
9	Cu^{2+}	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑	−0,6	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑	−0,6
10	Zn^{2+}, Cu^{+}	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑ ↓	0	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑ ↓	0

Cần lưu ý năng lượng BHTTT chỉ là một yếu tố dẫn đến sự tạo phức. Yếu tố thứ hai là lực hút tĩnh điện giữa ion trung tâm và các phối tử. Để minh họa trên hình 41.12 dẫn ra năng lượng hiđrat hóa các ion kim loại khác nhau trong quá trình tạo phức với nước. Đường dấu cộng ứng với năng lượng hiđrat hóa. Nếu trừ bớt năng lượng BHTTT ta được đường chấm đen, biểu diễn sự tăng dần của lực hút tĩnh điện khi điện tích hạt nhân tăng và bán kính ion giảm (từ Ca^{2+} đến Zn^{2+}).

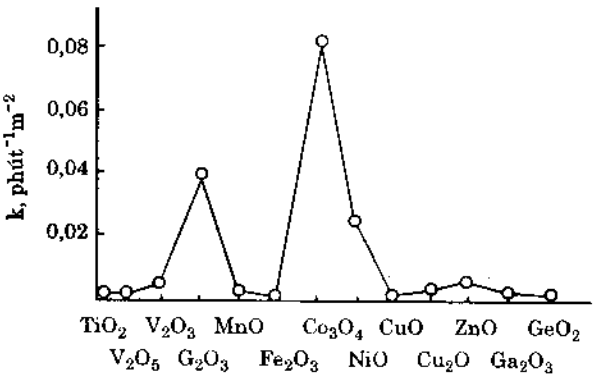
Vì đối với các ion có cấu trúc điện tử d^0 (Ca^{2+}), d^5 (Mn^{2+}) và d^{10}(Zn^{2+}) năng lượng BHTTT bằng không, do đó năng lượng hiđrat hóa biểu thị độ bền của phức đi qua 2 cực đại.



Hình 41.12.
Năng lượng hiđrat hóa các ion kim loại hóa trị hai
+ Số liệu thực nghiệm
● Sau khi trừ bớt năng lượng bền hóa trường tinh thể.

Khi so sánh hoạt tính xúc tác của các oxit kim loại chuyển tiếp, trong một số phản ứng người ta nhận thấy hoạt tính xúc tác cũng phụ thuộc vào số electron d của ion kim loại. Ví dụ đối với phản ứng trao đổi

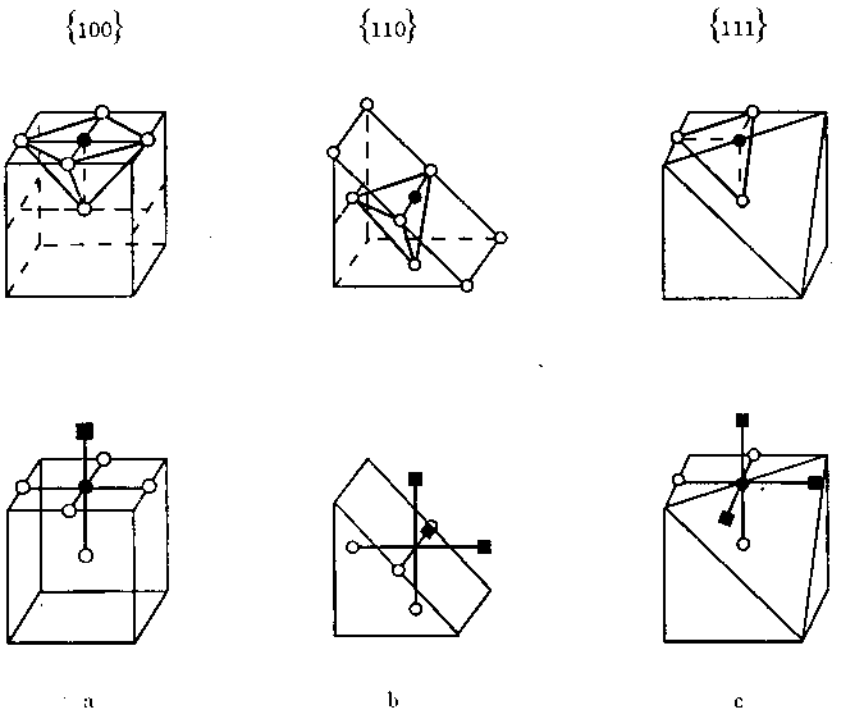
$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ (hình 41.13), hoạt tính xúc tác gần bằng không ở TiO_2 (d^0), đạt cực đại ở Cr_2O_3(d^3), qua cực tiểu ở Fe_2O_3 (d^5), đạt cực đại thứ hai ở Co_3O_4(d^6 – d^7), rồi hạ thấp ở CuO và ZnO (d^9, d^{10}). Nếu so sánh hai hình 41.12 và 41.13 có thể thấy các đường biểu diễn có dạng giống nhau là đều đi qua 2 cực đại. Điều này dẫn Dowden và Wells đến giả thiết cho rằng giữa hoạt tính xúc tác và năng lượng bền hóa trường tinh thể của phức xúc tác có mối quan hệ trực tiếp.



Hình 41.13.
Hoạt tính xúc tác của các oxit kim loại chu kì IV đối với phản ứng trao đổi $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$

Theo Dowden và Wells, sự hấp phụ hóa học của phân tử M trên cation kim loại chuyển tiếp có thể xem như sự tạo phức bề mặt, trong đó cation kim loại là ion trung tâm, phân tử M là một phối tử, các phối tử còn lại là các anion của mạng lưới tinh thể.

Để minh họa trên hình 41.14 biểu diễn sự thay đổi số phối trí của ion niken khi oxi hấp phụ hóa học trên các mặt phẳng khác nhau của NiO. Trên mặt {100} ion Ni^{2+} bị bao quanh bởi 5 phối tử (5 anion của mạng lưới), chúng tạo thành hình chóp vuông, sau khi hấp phụ oxi Ni^{2+} có thêm một phối tử oxi và trở thành tâm của hình bát diện tạo bởi 6 phối tử.



Hình 41.14.
Sự thay đổi số phối trí của niken khi hấp phụ hóa học oxi trên NiO.
Hàng trên : trước hấp phụ ; hàng dưới : sau hấp phụ.
a – mặt {100} ; b – mặt {110} ; c – mặt {111}
● – ion niken ; o– anion oxi của mạng lưới ; ■ phân tử oxi hấp phụ hóa học.

Trên mặt {110} ion Ni^{2+} có thể hấp phụ 2 phân tử oxi và như vậy các phối tử xung quanh ion này chuyển từ hình tứ diện sang hình bát diện.

Cũng vậy, trên mặt {111} ion Ni^{2+} bị bao quanh bởi 3 phối tử, do kết quả hấp phụ nó có thêm 3 phối tử, như vậy các phối tử xung quanh ion Ni^{2+} chuyển từ hình tam giác sang hình bát diện.

Qua ví dụ trên ta thấy do kết quả hấp phụ hóa học số phối trí của ion tăng lên, trường tinh thể thay đổi, do đó năng lượng bền hóa trường tinh thể cũng thay đổi ; sự tính toán cho thấy năng lượng được giải phóng ra, kết quả ghi ở bảng 41.3.

Bảng 41.3. ***Sự biến đổi năng lượng bền hóa trường tinh thể (BHTTT) khi oxi hấp phụ hóa học trên NiO.***

mặt phẳng	trường ban đầu	năng lượng BHTTT	số nguyên tử hấp phụ	trường sau cùng	năng lượng BHTTT	năng lượng giải phóng ΔE	ΔE tính cho một nguyên tử hấp phụ
{100}	chóp vuông	-10Dq*	1	bát diện	-12Dq	2Dq	2Dq
{110}	tứ diện	-3,6Dq	2	bát diện	-12Dq	8,4Dq	4,2Dq
{111}	tam giác	-10,9Dq	3	bát diện	-12Dq	1,1Dq	0,4Dq

$Dq = 2,6kcal.mol^{-1}$

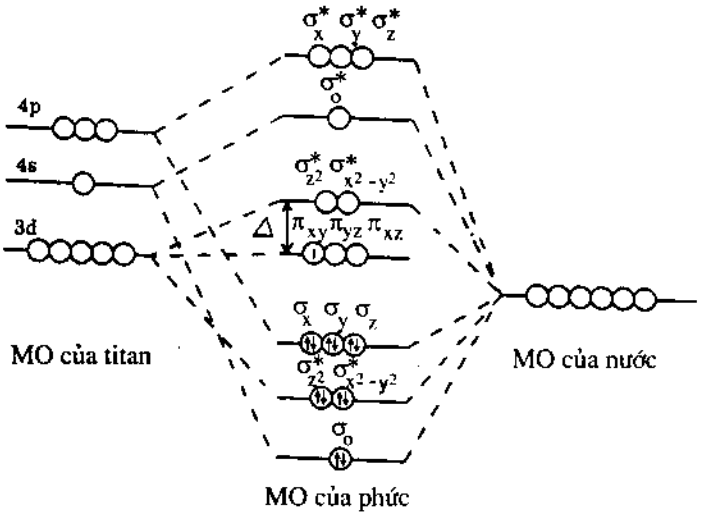
Từ bảng trên có thể nhận thấy năng lượng hấp phụ trên mặt phẳng {110} của NiO lớn nhất, điều này cũng chứng minh tính chất hấp phụ hóa học và xúc tác của các mặt phẳng khác nhau trong tinh thể là không đồng đều.

41.4.2. Thuyết trường phối tử

Nhược điểm của thuyết trường tinh thể là nó xem phối tử như những điểm điện tích, không xét đến sự xen phủ obitan giữa phối tử và ion trung tâm. Vì vậy khi xét phức với những phối tử không phân cực như etilen, axetilen thuyết trường tinh thể gặp nhiều hạn chế. Thuyết trường tinh thể được bổ sung bằng thuyết obitan phân tử (MO) gọi là thuyết trường phối tử.

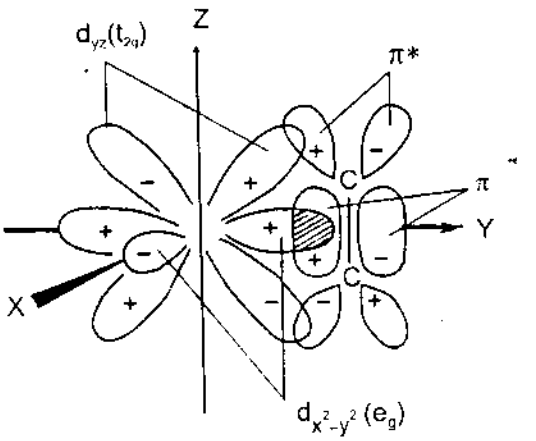
Lấy ví dụ phức bát diện $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Các MO của phức này được hình thành bằng cách tổ hợp các obitan 3d, 4s, 4p của Ti với 6 obitan của phối tử nước. Sơ đồ hình thành các MO trình bày trên hình 41.15.

Khoảng cách giữa các mức π_{xy}, π_{xz}, π_{yz} và $\sigma^*_{z^2}$, $\sigma^*_{x^2-y^2}$ tương ứng với khoảng Δ trong thuyết trường tinh thể. Phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có 13 electron hóa trị, 12 electron σ của 6 phân tử nước và 1 electron d của ion Ti^{3+}, chúng được xếp vào các MO của phức từ thấp lên cao, kí hiệu bằng các mũi tên trên hình vẽ.



Hình 41.15.
Sơ đồ hình thành các MO của phức bát diện, ví dụ $[Ti(H_2O)]^{3+}$

Trong phức khảo sát chỉ có các obitan σ của phối tử tham gia tổ hợp thành MO của phức. Nếu phối tử có liên kết π, ví dụ etilen, thì sơ đồ xen phủ các MO của phối tử và ion trung tâm được biểu diễn trên hình 41.16.

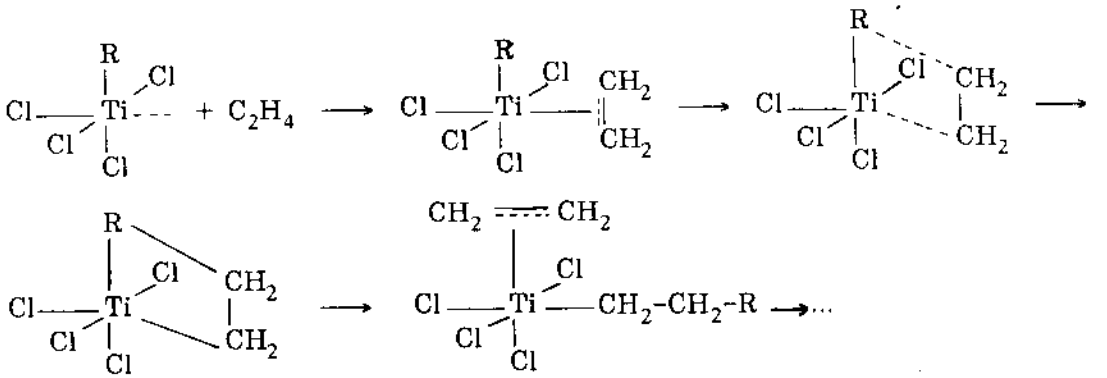


Hình 41.16.
Sơ đồ xen phủ obitan giữa phối tử ($CH_2 = CH_2$) với ion kim loại chuyển tiếp M.

Trên hình vẽ phân tử etilen được giả thiết nằm song song với trục z, do đó obitan π của etilen có thể xen phủ với obitan $d_{x^2-y^2}(e_g)$ của ion kim loại để hình thành liên kết σ. Ngoài ra obitan π^* (phản liên kết) của etilen có thể xen phủ với obitan d_{yz} (t_{2g}) của kim loại để hình thành liên kết π. Như vậy giữa etilen và kim loại hình thành liên kết kép (phức π). Trong việc hình thành liên kết π, các electron d của kim loại chuyển sang obitan π^* trống của etilen, tức kim loại chuyển điện tích cho phối tử, Như vậy liên kết sẽ càng bền nếu kích thước các obitan d càng lớn (để dễ xen phủ) và số electron d càng nhiều. Điều này giải thích tại sao các ion tạo phức π bền vững với etilen, axetilen thường có cấu trúc d^{10} : Hg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^+, Ag^+ ; các ion đó cũng thường là chất xúc tác tốt cho các phản ứng có etilen, axetilen tham gia (hiđrat hóa, hiđro clo hóa axetilen, tổng hợp vinylaxetat v.v...). Trong số các ion kim loại có cấu trúc d^{10}, hoạt tính xúc tác tăng lên từ trên xuống dưới trong bảng tuần hoàn ứng với sự tăng dần khả năng cho electron. Hoạt tính xúc tác đặc biệt cao ở ion Hg^{2+} nhờ tính linh động cao của các electron 5d của nó và tính dễ phân cực của ion đó hơn hẳn các ion khác.

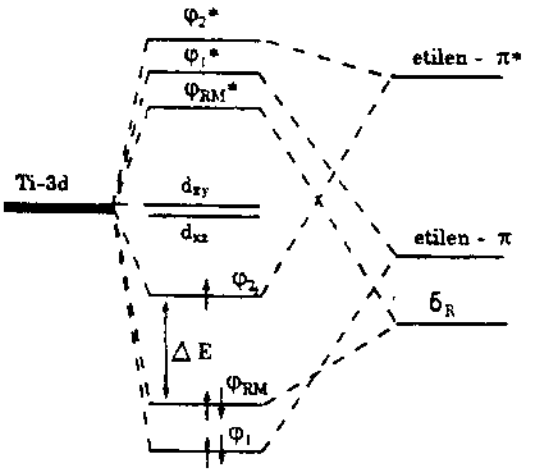
Một ví dụ điển hình khác là hệ xúc tác Ziegler-Natta, ví dụ hỗn hợp α-$TiCl_3$ và $Al(C_2H_5)_3$, trong phản ứng trùng hợp các α - olefin hay đien để tạo ra các polime có cấu trúc điều hòa lập thể (dạng isotactic). (xem mục 30.3.5 ở chương 6). Khác với trường hợp trên (Hg^{2+}) ở đây ion hoạt động nhất lại có cấu trúc $d^1(Ti^{3+})$. Đối với cấu trúc này không thể chờ đợi sự hình thành phức π thật bền. Cossee đã giải thích nguyên nhân hoạt tính cao của ion d^1 trong phản ứng trùng hợp olefin như sau.

Trong hệ xúc tác $TiCl_3$ + $Al(C_2H_5)_3$ triankyl nhôm cung cấp nhóm ankyl R = C_2H_5 cho titan. Trên bề mặt tinh thể $TiCl_3$ ion kim loại nằm trong trường đối xứng bát diện nhưng chỉ có 5 liên kết phối trí với 4 anion Cl^- và một nhóm ankyl R. Liên kết thứ 6 bỏ trống để liên kết với etilen. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau :



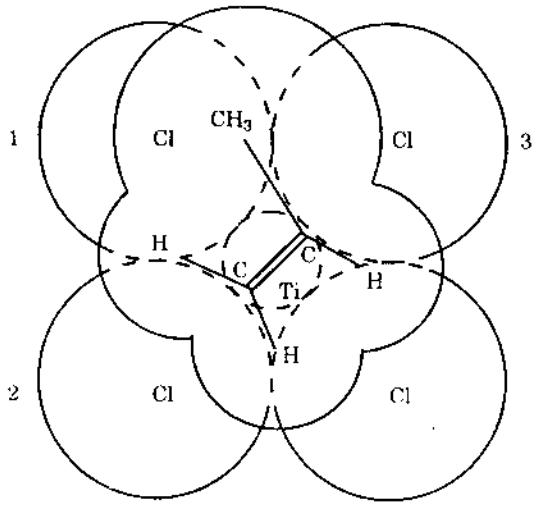
Theo sơ đồ này khi etilen tấn công vào titan liên kết C = C của nó nằm song với liên kết Ti–R. Sau đó liên kết này bị đứt làm xuất hiện một chỗ trống xung quanh Ti và phân tử etilen thứ hai tấn công vào đây. Quá trình cứ thế tiếp tục, phân tử etilen và chuỗi mạch polime lần lượt đổi vị trí cho nhau trong cầu phối trí của titan. Đặc điểm của cơ chế này là có sự xen kẽ giữa hai quá trình hình thành liên kết monome – Ti và đứt liên kết Ti – mạch polime, cứ mỗi lần như vậy polime lại được thêm 1 monome.

Để giải thích tại sao 2 liên kết trên có thể đứt và hình thành xen kẽ nhau, có thể dựa vào sơ đồ các MO của phức xúc tác vẽ trên hình 41.17.



Hình 41.17.
Sơ đồ các obitan của phức ion Ti^{3+}, etilen và nhóm ankyl R trên bề mặt $TiCl_3$.

Trên hình này hai obitan φ_1 và φ_1^* được hình thành từ obitan π của etilen và $d_{x^2-y^2}$ (e_g) của ion kim loại (đối chiếu với hình 41.16) ; hai obitan φ_2 và φ_2^* từ obitan π^* của etilen và d_{yz} (t_{2g}) của ion kim loại ; hai obitan φ_{RM} và φ_{RM}^* – từ obitan σ_R của nhóm ankyl và d_{z^2} của ion kim loại ; còn hai obitan d_{xy} và d_{xz} không liên kết. Phức có 5 electron hóa trị (hai electron π của etilen, 2 electron σ của R và 1 electron d của Ti^{3+}), chúng được xếp vào các obitan φ_1, φ_{RM} và ψ_2 nhưng ở ψ_2 chỉ có một electron (đánh dấu bằng mũi tên trên hình vẽ). Vì khoảng cách ΔE giữa 2 mức ψ_2 và φ_{RM} đủ gần để electron có thể nhảy từ obitan φ_{RM} lên obitan ψ_2 và ngược lại. Chính vì vậy các liên kết Ti – monome và Ti – polime lần lượt đứt và hình thành.



Hình 41.18.
Sự định hướng phân tử monome (propilen) trên trung tâm xúc tác

Sự định hướng phân tử monome (ví dụ propilen) trên trung tâm xúc tác được trình bày trên hình 41.18. Trong mặt phẳng tờ giấy ion Ti^{3+} được bao quanh bởi 3 nguyên tử Cl và 1 nhóm ankyl R ; nguyên tử Cl thứ tư nằm sâu trong tinh thể phía dưới titan không vẽ ; còn ở phía trên là phân tử propilen. Arlman và Cossee dựa trên các nguyên lí tinh thể học đã chứng minh rằng nhóm CH_3 của propilen chỉ có một cách định hướng duy nhất (ít vướng không gian) như mô tả trên hình 41.18, từ đó giải thích được tính điều hòa lập thể (dạng isotactic) của propilen nhận được.

§42. Ý NGHĨA CỦA XÚC TÁC TRONG CÔNG NGHIỆP VÀ ĐỜI SỐNG

Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng mà không tiêu hao thêm năng lượng (so với phản ứng không xúc tác) và không tiêu hao bản thân chất xúc tác làm cho các phản ứng xúc tác có ý nghĩa công nghiệp lớn.

Mặc dầu hiện tượng xúc tác được biết từ lâu nhưng việc ứng dụng rộng rãi nó ở quy mô công nghiệp chỉ bắt đầu ở thế kỉ 20 và đưa lại hiệu quả kinh tế ngày càng to lớn. Hơn 80% sản phẩm hóa học hiện nay trên thế giới được sản xuất ra là nhờ các quá trình xúc tác. Nói riêng ở Mĩ trong vài chục năm gần đây, giá trị do các sản phẩm của phản ứng xúc tác tạo ra chiếm tỉ lệ 10–15% tổng thu nhập quốc dân.

Để có một ý niệm bao quát dưới đây trình bày một cách sơ lược một số quá trình xúc tác quan trọng nhất trong công nghiệp.

42.1. Sản xuất axit sunfuric

Việc điều chế axit sunfuric bằng phương pháp tiếp xúc cuối thế kỉ 19 là thành tựu đầu tiên về áp dụng chất xúc tác ở quy mô công nghiệp. Quá trình đòi hỏi chất xúc tác ở đây là phản ứng :

$$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$$

Việc hiđrat hóa tiếp theo khí SO_3 cho sản phẩm cuối cùng là H_2SO_4 hoặc oleum.

Trước đây nguồn nguyên liệu chủ yếu là quặng pirit FeS_2, khi nung tạo thành SO_2, nhưng ngày nay nguyên liệu phổ biến là lưu huỳnh nguyên tố, khí H_2S hoặc sunfua kim loại màu. Về chất xúc tác, cuối thế kỉ 19 dùng Pt nhưng nhược điểm lớn của xúc tác platin là nhạy cảm với chất độc. Năm 1914 ở Đức người ta đã tìm ra chất xúc tác mới là vanađi oxit V_2O_5. Chất xúc tác được dùng hiện nay là hỗn hợp $V_2O_5 + K_2S_2O_7$ (kali pirosunfat) mang trên chất mang chứa SiO_2. Đặc điểm của chất xúc tác này là trong điều kiện phản ứng (450 – 550°C), thành phần hoạt động của nó ở trạng thái nóng chảy nằm trên bề mặt hoặc thấm vào các lỗ của SiO_2. Nói cách khác, đây là hệ xúc tác dị thể khí/lỏng. Ưu điểm nổi bật của chất xúc tác V_2O_5 là rất bền, thời gian hoạt động từ 5–10 năm ở nhiệt độ cao.

Axit sunfuric thuộc loại hóa chất được sản xuất với khối lượng lớn nhất, 142 triệu tấn/năm tính cho năm 1980, và trung bình gia tăng 5% hàng năm. Nó được dùng chủ yếu để sản xuất phân lân và phân hóa học nói chung (ở Mĩ 70% axit sunfuric được dùng vào mục đích này).

42.2. Sản xuất phân đạm và axit nitric

Cho đến đầu thế kỉ này, nguồn phân đạm trên thế giới chủ yếu là sanpêt hay diêm tiêu chứa KNO_3 gặp trong thiên nhiên ở Chilê và một lượng amoniac ít ỏi thu được trong sản phẩm phụ của lò cốc.

Phản ứng tổng hợp amoniac bằng xúc tác từ nguyên tố

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

được phát minh năm 1906 và được thực hiện ở quy mô công nghiệp năm 1918 trên cơ sở các công trình nghiên cứu của Haber, Bosch và Mittasch. Phản ứng này thực hiện ở 450–550°C và 300–700 atm để chuyển dịch cân bằng về phía tạo thành NH_3. Chất xúc tác là sắt kim loại được biến tính bởi kali oxit K_2O và nhôm oxit Al_2O_3.

Chất độc đối với xúc tác tổng hợp amoniac là CO, hơi nước, các hợp chất chứa lưu huỳnh và halogen. Từ khi phát minh cho đến ngày nay đã hơn 80 năm mà thành phần chất xúc tác rất ít bị thay đổi, đây là trường hợp hiếm thấy.

Amoniac được sản xuất trên thế giới khoảng 70 triệu tấn/năm, một phần lớn được dùng để sản xuất phân đạm, phần còn lại dùng để sản xuất axit nitric bằng cách oxi hóa NH_3. Khi oxi hóa có thể xảy ra 3 phản ứng sau đây :

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \quad (a)$$

$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O \quad (b)$$

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \quad (c)$$

Khi đốt NH_3 trong không khí không có xúc tác thu được nitơ (phản ứng a). Với chất xúc tác thích hợp có thể thực hiện phản ứng (c) để thu được nitơ oxit NO, nitơ oxit tác dụng với oxi và nước tạo thành HNO_3. Phản ứng (c) được thực hiện ở 750 - 900°C và áp suất thường, ít khi ở áp suất cao hơn (5 - 10 atm), chất xúc tác là platin kim loại và hợp kim platin-rođi, platin-paladi, hỗn hợp coban (I) và coban (II) oxit, hỗn hợp sắt oxit và bitmut oxit v.v... Quá trình oxi hóa NH_3 là một ví dụ về tính chọn lọc của chất xúc tác, tức khả năng kích thích phản ứng đi theo một hướng ưu tiên nào đó. Chẳng hạn trong trường hợp này, nếu dùng MnO_2 làm chất xúc tác thì chủ yếu sẽ xảy ra phản ứng (b).

42.3. Điều chế hiđro

Phản ứng tổng hợp amoniac, phản ứng hiđro hóa làm sạch dầu mỏ để loại lưu huỳnh, nitơ là những phản ứng tiêu thụ một lượng lớn hiđro trong công nghiệp. Nguồn nguyên liệu rẻ nhất để điều chế hiđro là khí thiên nhiên. Giai đoạn đầu trong điều chế hiđro là phản ứng giữa khí metan và hơi nước có thêm một ít oxi hoặc không khí ở nhiệt độ 700 - 1000°C, chất xúc tác là Ni trên chất mang chịu nhiệt :

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \quad (a)$$

Sau phản ứng này tạo thành một lượng lớn CO. Giai đoạn tiếp theo là CO tác dụng với hơi nước ở 345°C tạo thành hiđro theo phản ứng :

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad (b)$$

Cho đến gần đây, chất xúc tác cho phản ứng (b) là hỗn hợp $Fe_3O_4 + Cr_2O_3$. Chất xúc tác này chỉ có hoạt tính ở nhiệt độ > 400°C. Ở nhiệt độ này cân bằng phản ứng (b) chuyển về phía trái ngay cả khi lượng hơi nước dư thừa, do đó hiđro thu được chứa nhiều khí CO là chất độc đối với chất xúc tác tổng hợp amoniac. Để loại CO người ta phải sục hỗn hợp khí vào dung dịch amoniac của đồng (I) oxit dưới áp suất.

Thời gian gần đây đã tìm được chất xúc tác mới cho phản ứng (b), đó là các spinen hoặc một số hợp chất oxit có chứa đồng, có hoạt tính xúc tác ngay ở nhiệt độ 150-200°C, nhờ đó có thể hạ thấp tỉ lệ của CO trong H_2 xuống còn vài phần nghìn. Công đoạn rửa khí ở trên được thay đổi bằng phản ứng metan hóa sau đây :

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \quad (c)$$

nhằm chuyển hóa vết CO thành khí metan không độc đối với chất xúc tác tổng hợp amoniac. Nhiệt độ phản ứng T = 371 - 427°C, chất xúc tác niken trên chất mang chịu nhiệt.

Ngoài ra, trong quá trình refominh naphta dầu mỏ cũng hình thành một lượng lớn hiđro. Nguồn hiđro này thường được dùng để thực hiện quá trình hiđro hóa các chất chứa lưu huỳnh, nitơ nhằm loại chúng ra khỏi dầu mỏ, vì chúng có tác dụng đầu độc chất xúc tác trong quá trình chế biến tiếp theo.

42.4. Tổng hợp metanol

Metanol là một trong những hóa chất cơ bản được sản xuất với lượng lớn, đứng sau axit sunfuric, amoniac và etilen. Trong việc nghiên cứu tổng hợp metanol người ta đã sử dụng nhiều kết quả nghiên cứu đối với phản ứng tổng hợp amoniac. Qua nghiên cứu và thử nghiệm của Mittasch, Patar và Piere trong khoảng thời gian 1913 - 1923, metanol được bắt đầu sản xuất ở quy mô công nghiệp năm 1924.

Metanol được hình thành trong các phản ứng thuận nghịch :

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH, \qquad \Delta H_{298} = -90{,}84 \text{ kJ/mol} \qquad (a)$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O, \qquad \Delta H_{298} = -49{,}57 \text{ kJ/mol} \qquad (b)$$

Cả hai đều là phản ứng phát nhiệt và giảm số mol, vì vậy áp suất cao và nhiệt độ thấp tạo điều kiện cho cân bằng chuyển dịch sang phải.

Trong thực tế, tùy thuộc vào hoạt tính của chất xúc tác người ta phân biệt hai chế độ của quá trình tổng hợp. Nếu chất xúc tác là hỗn hợp $ZnO + Cr_2O_3$ thì phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ 320-400 và áp suất 250-350atm, gọi là chế độ áp suất cao, cho đến những năm 60, metanol được tổng hợp theo chế độ này.

Từ những năm 70, nhờ có được khí tổng hợp sạch (tên gọi hỗn hợp $H_2 + CO$) không chứa lưu huỳnh, người ta bắt đầu sử dụng chất xúc tác đồng (pha thêm kẽm và một số nguyên tố khác được biết từ những năm 20) có hoạt tính cao hơn, cho phép hạ nhiệt độ đến 230-280°C và áp suất đến 50-100 atm, gọi là chế độ áp suất thấp. Hiện nay các nhà máy sản xuất metanol đều làm việc ở chế độ áp suất thấp vì hiệu quả kinh tế cao của nó. Nguồn nguyên liệu để sản xuất metanol có thể là khí thiên nhiên, naphta, dầu nặng (phân đoạn chân không), than đá.

Metanol được sản xuất trên thế giới khoảng 12 triệu tấn/năm (1980), khoảng hơn 50% số đó được dùng để sản xuất fomanđehit, phần còn lại dùng làm dung môi (10%), điều chế metyl halogenua (7%), metylamin (5%), metyl metacrylat (5%), axit axetic (4%) và các chất khác. Trong tương lai, metanol có thể được dùng làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong.

42.5. Tổng hợp Fischer - Tropsch

Đây là quá trình tổng hợp nhiên liệu lỏng (hiđrocacbon) từ H_2 và CO. Khả năng này được phát hiện từ đầu thế kỉ, đã được Fischer và Tropsch nghiên cứu và hoàn thiện, và năm 1936 có 4 nhà máy ở Đức đã thực hiện việc tổng hợp nhiên liệu lỏng theo phương pháp này. Từ cuối chiến tranh thế giới lần thứ hai, các nhà máy ở Đức ngừng hoạt động nhưng việc nghiên cứu quá trình này vẫn tiếp tục, đặc biệt là ở Mĩ. Cho đến giữa những năm 50, khi những mỏ dầu ở Trung Đông được phát hiện thì việc nghiên cứu quá trình Fischer-Tropsch bị lắng xuống. Từ 1955 đến nay, Cộng hoà Nam Phi là nước duy nhất có một số nhà máy sản xuất nhiên liệu lỏng theo phương pháp này. Tuy vậy cuộc khủng hoảng dầu mỏ Trung Đông năm 1973 và việc tăng giá dầu sau đó lại làm cho người ta chú ý đến quá trình Fischer-Tropsch.

Quá trình này gồm các khâu khí hóa than, làm sạch khí và tổng hợp nhiên liệu. Chất xúc tác ban đầu là hỗn hợp các oxit của sắt, đồng, kali và silic. Trước phản ứng hỗn hợp xúc tác được hoạt hóa bằng hiđro, sự có mặt của đồng kích thích sự khử sắt oxit thành Fe kim loại. Trong thành phần xúc tác, tỉ lệ khối lượng $SiO_2/Fe \approx 1/4$; $K_2O/Fe \approx 1/20$. Phản ứng được tiến hành theo chế độ xúc tác lớp tĩnh hoặc xúc tác lớp sôi.

Theo chế độ xúc tác lớp tĩnh ở nhiệt độ 220-250°C, áp suất ≈ 30atm, chủ yếu thu được nhiên liệu điezen có nhiệt độ sôi cao (180-370°C). Theo chế độ lớp sôi (nhiệt

độ ≈ 340°C, áp suất 30–60atm) chủ yếu thu được hiđrocacbon nhẹ và xăng C_5 - C_{10} có nhiệt độ sôi thấp (38–130°C).

Các tiểu mục 3,4,5 vừa trình bày cho ta một ý niệm về vai trò chất xúc tác trong lĩnh vực chế biến khí metan hoặc than đá. Bây giờ ta chuyển qua vai trò của chất xúc tác trong lĩnh vực hóa dầu.

Trước 1940, dầu mỏ được chế biến nhằm thay đổi thành phần chủ yếu dựa vào các phương pháp nhiệt phân. Từ cuối những năm 40, chất xúc tác bắt đầu được sử dụng với quy mô ngày càng lớn trong các quá trình chế biến dầu mỏ. Hiện nay, hơn 80% dầu mỏ trên thế giới được chế biến bằng con đường xúc tác trong các quá trình crackinh, refocminh, hiđro hóa làm sạch các hợp chất chứa lưu huỳnh và nitơ, hiđrocrackinh và các quá trình xúc tác khác. Điều này cho phép từ dầu mỏ thu được nhiên liệu, các monome để trùng hợp các hợp chất cao phân tử và các bán thành phẩm để tổng hợp hữu cơ.

42.6. Crackinh xúc tác

Là phản ứng chuyển hóa các sản phẩm nặng của dầu mỏ thành xăng có nhiệt độ sôi 38 ÷ 200°C. So với crackinh nhiệt, crackinh xúc tác cho hiệu suất xăng cao hơn, có chỉ số octan cao hơn và giảm được tỉ lệ FO và khí trong sản phẩm. Chất xúc tác trước đây là alumosilicat tự nhiên tẩm axit, còn hiện nay chất xúc tác công nghiệp thường gồm 15% zeolit chứa đất hiếm + 85% alumosilicat tổng hợp vô định hình. Ưu điểm của xúc tác zeolit là có hoạt tính cao, cho hiệu suất xăng cao chứa nhiều parafin và aren và hạn chế sự tạo cốc. Sự tạo cốc trên bề mặt chất xúc tác trong quá trình phản ứng xảy ra nhanh (10–20 phút) làm giảm hoạt tính xúc tác. Do đó, phương pháp hiện đại là tiến hành phản ứng theo chế độ lớp sôi là FCC (fluid catalytic cracker), trong đó các hạt xúc tác cỡ 70 micron được đưa vào lò phản ứng ở nhiệt độ 475–510°C, áp suất 0,5–2atm cùng với dòng nguyên liệu và được chuyển liên tục qua lò hoạt hóa ở nhiệt độ 650–815°C và áp suất 1–2atm. Trong lò hoạt hóa, cốc được đốt cháy bởi không khí. Nhiệt của phản ứng đốt cháy cốc được dùng để thực hiện phản ứng crackinh thu nhiệt.

Crackinh xúc tác là quy trình xúc tác công nghiệp có quy mô lớn nhất. Chỉ riêng ở Mĩ mỗi ngày có 1 triệu tấn dầu được chế biến bằng crackinh xúc tác.

42.7. Refominh xúc tác

Là quá trình thực hiện một số phản ứng, trong đó dầu mỏ chuyển hóa thành hiđrocacbon thơm và mạch nhánh, nhằm 2 mục đích chính là sản xuất nhiên liệu xăng có chỉ số octan cao và hiđrocacbon thơm (benzen, toluen, xilen). Ngoài ra trong quá trình refominh tạo thành một lượng lớn hiđro là sản phẩm phụ, được dùng làm nguyên liệu cho quá trình hiđro hóa nhằm loại lưu huỳnh và nitơ khỏi dầu mỏ.

Nếu để điều chế nhiên liệu xăng thì nguyên liệu đưa vào refominh thường là naphta nặng có t_s 82 ÷ 200°C. Nếu để điều chế hiđrocacbon thơm thì phải dùng naphta nhẹ hơn có t_s đến 150°C.

Lượng dầu mỏ đưa vào refominh khoảng hơn 200 triệu tấn/năm. Quá trình refominh được thực hiện ở nhiệt độ 480 ÷ 520°C và áp suất 6 ÷ 20 atm tùy theo chế độ, bao gồm một số phản ứng chính sau đây :

- Đehiđro hóa naphten, ví dụ :

$$\text{Xyclohexan} \rightarrow \text{benzen} + 3H_2$$

- Đồng phân hóa naphten, ví dụ

Xyclohexan → metyl xyclopentan

- Đehiđro vòng hóa, ví dụ :

n-hexan → benzen + $4H_2$

- Đồng phân hóa parafin, ví dụ :

$$\underset{\text{(n-hexan)}}{CH_3(CH_2)_4CH_3} \longrightarrow \underset{\text{(2-metylpentan)}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3}$$

Về chất xúc tác, trong những năm 50 dùng phổ biến là platin trên chất mang Al_2O_3 (xúc tác đơn kim). Từ cuối những năm 60 bắt đầu sử dụng chất xúc tác lưỡng kim gồm platin và reni trên chất mang Al_2O_3. Reni thêm vào có tác dụng chống lại sự cốc hóa bề mặt, kéo dài tuổi thọ xúc tác. Chất xúc tác refominh là một ví dụ về xúc tác đa chức, ở đây kim loại có chức năng hiđro-đehiđro hóa, còn Al_2O_3 chứa các tâm axit làm chức năng xúc tác crackinh, đồng phân hóa...

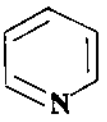
Chất xúc tác refominh dễ bị đầu độc bởi các hợp chất chứa S, N và các kim loại nặng (Pb, As). Vì vậy nguyên liệu trước khi đưa vào refominh phải qua giai đoạn hiđro hóa để loại lưu huỳnh, nitơ...

42.8. Hiđro hóa xúc tác

Hiđro hóa xúc tác bao gồm các phản ứng hiđro hóa làm sạch nguyên liệu và hiđrocrackinh.

Hiđro hóa làm sạch được dùng chủ yếu để loại các hợp chất chứa lưu huỳnh và nitơ ra khỏi dầu mỏ, bằng cách chuyển chúng thành H_2S và NH_3 như được thấy qua các ví dụ sau đây :

$$\underset{\text{(butylmecaptan)}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-SH} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{(n-butan)}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} + H_2S$$



$$+ 5H_2 \longrightarrow \underset{\text{(n-pentan)}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} + H_2S$$

Nguyên liệu cần làm sạch ở đây thường là naphta trước khi đưa vào refominh, vì lưu huỳnh và nitơ đầu độc chất xúc tác refominh, hoặc là dầu hỏa, nhiên liệu phản lực, nhiên liệu điezen. Điều kiện phản ứng thay đổi tùy theo nguyên liệu được làm sạch, trong giới hạn nhiệt độ 300 ÷ 430°C và áp suất 15 ÷ 50atm.

Chất xúc tác cho quá trình này là hỗn hợp molipđen oxit và coban oxit trên chất mang γ-Al_2O_3, hoặc hỗn hợp vonfram oxit và niken oxit trên γ-Al_2O_3. Trong thành phần chất xúc tác khô, MoO_3 chiếm 18% khối lượng, CoO hoặc NiO khoảng 3%, còn lại là Al_2O_3. Để tránh sự cốc hóa nhanh chất xúc tác, trước khi chạy phản ứng các oxit kim loại được chuyển sang dạng sunfua bằng cách nung trong dòng có tác nhân sunfua hóa như cacbon đisunfua hoặc mecaptan nhẹ. Lượng sản phẩm dầu mỏ được đưa vào làm sạch bằng hiđro hóa khoảng 300 triệu tấn/năm.

Hiđrocrackinh là quá trình trong đó xảy ra đồng thời các phản ứng crackinh, đồng phân hoá và hiđro hoá làm sạch ở trên nhằm điều chế nhiên liệu xăng có chỉ số octan cao. Phản ứng tiến hành ở 430 - 470°C và khoảng 50atm.

Cũng như trên, chất xúc tác thường là các hỗn hợp vonfram sunfua và niken sunfua, molipđen sunfua và coban sunfua trên chất mang Al_2O_3.

42.9. Chất xúc tác trong tổng hợp hữu cơ, monome và polime

Dầu mỏ không những là nguồn nhiên liệu mà còn là nguồn nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ, monome và polime. Từ dầu mỏ thu được etilen, propilen, butilen, benzen, toluen, xilen là những nguyên liệu quan trọng cho tổng hợp hữu cơ. Về mặt này 1 tấn dầu thô tương đương với 15 tấn than mỡ. Nói riêng ở Mĩ, từ sau 1950 công nghiệp hóa chất phát triển nhanh là nhờ có được nguồn etilen và propilen rẻ từ dầu mỏ và khí thiên nhiên và nhờ tìm được chất xúc tác tốt cho hai quá trình quan trọng nhất là oxi hóa và trùng hợp polime. Bảng dưới đây cho ta hình dung về tầm quan trọng của hai nguyên liệu đầu này.

Bảng 42.1. ***Một số sản phẩm thu được từ etilen và propilen***

Etilen + O_2 → axetanđehit → axit axetic

axetanđehit → butanol → octanol

etilen oxit → etylenglicol → sợi polieste

acrilonitrin → polime

Etilen + benzen → etylbenzen → stiren → polime

Etilen + Cl_2 → vinyl clorua → polime

Etilen + H_2O → etanol

Etilen + axit axetic → vinyl axetat → polime

Propilen + O_2 → axeton

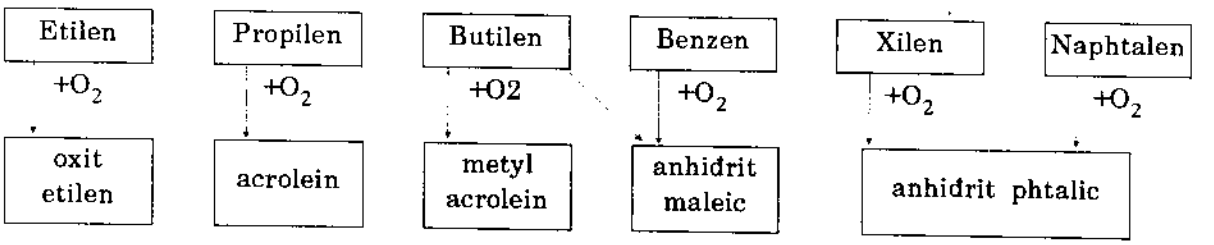
acrolein → glixerin → nhựa ankit

Propilen + O_2 + NH_3 → acrilonitrin → polime

Polime : polietilen, polipropilen, polivinyl clorua (PVC), cis-1,4-poliisopren, cis-1, 4-polibutađien, polistiren, poliacrilonitrin.

Vai trò quan trọng của xúc tác oxi hóa cũng có thể thấy được qua bảng dưới đây.

Bảng 42.2. ***Một số sản phẩm trung gian điển hình của quá trình oxi hoá xúc tác hiđrocacbon***



Trong các sản phẩm trung gian của quá trình oxi hóa xúc tác ở trên, quan trọng nhất là etilen oxit và acrolein. Từ etilen oxit điều chế ra etylenglicol, acrilonitrin và etanolamin. Etylenglicol là thành phần chính của chất chống đông dùng trong nhiên liệu động cơ. Từ acrolein điều chế ra glixerin, từ đó chế ra nhựa ankit và chất dẻo (sơn).

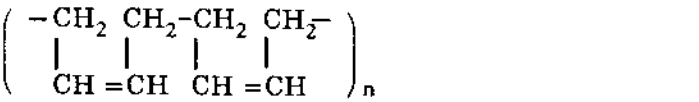
Đặc điểm của các quá trình oxi hóa hiđrocacbon là phản ứng đi qua giai đoạn oxi hóa không hoàn toàn và oxi hóa hoàn toàn (oxi hóa sâu) với sản phẩm cuối là CO_2.

Trong tổng hợp hữu cơ, điều quan trọng là thu được sản phẩm oxi hóa không hoàn toàn, ở đây thường sử dụng các chất xúc tác oxi hóa không hoàn toàn, ví dụ : Ag đối với etilen, Cu_2O đối với propilen, V_2O_5 đối với benzen, toluen, naphtalen.

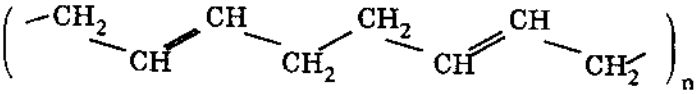
Trong những trường hợp khác, ví dụ trong việc oxi hóa khí thải của động cơ đốt trong nhằm chống ô nhiễm môi trường, thì phải dùng xúc tác oxi hóa sâu, ví dụ : Pt, Pd, CuO, MnO_2, spinen coban-mangan.

Đối với quá trình trùng hợp cao phân tử, vai trò chất xúc tác cũng rất quan trọng, đặc biệt với việc phát hiện ra chất xúc tác Ziegler Natta. Trong phản ứng trùng hợp α-olefin và đien người ta có thể thu được các polime có cấu trúc điều hoà lập thể. Đó là hệ xúc tác phức gồm titan clorua và nhôm ankyl, ví dụ $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$.

Lấy ví dụ butađien, khi trùng hợp có thể tạo thành polime dạng cis hoặc trans :



dạng cis



dạng trans

trong đó dạng cis có tính chất cơ học ưu việt hơn, khi trùng hợp gốc thu được polime ở các dạng cấu trúc lập thể khác nhau. Xúc tác Ziegler Natta cho phép thu được polime có cấu trúc lập thể xác định.

Trên đây chỉ là một số ví dụ có tính chất minh họa về ứng dụng của chất xúc tác trong công nghiệp. Như đã nói, lượng chất xúc tác được sử dụng trong các quá trình khác nhau là khoảng 1/1000 lượng sản phẩm thu được. Ví dụ : lượng sản phẩm hóa chất thu được bằng con đường xúc tác cỡ 1 tỉ tấn thì lượng chất xúc tác tiêu thụ cỡ 1 triệu tấn. Nếu lưu ý rằng chất xúc tác thường dụng đến các nguyên tố chiến lược như crom, coban, mangan, các kim loại nhóm platin thì vấn đề nguồn và giá thành chất xúc tác rất đáng quan tâm. Một ví dụ : trong quá trình hiđro hóa dầu mỏ để loại lưu huỳnh, nhiều nhà máy trước đây dùng chất xúc tác coban, nay chuyển sang dùng xúc tác niken kinh tế hơn.

Vấn đề sử dụng lại kim loại trong chất xúc tác đã sử dụng cũng được đặt ra. Đối với kim loại quý như platin người ta tìm mọi cách thu hồi để sử dụng lại. Còn đối với kim loại đất tiền khác như niken, coban, đồng, crom, việc thu hồi chúng hiện nay chưa được tiến hành vì không kinh tế. Tuy nhiên trong tương lai, việc thu hồi này cũng sẽ được đặt ra, ngoài lí do kinh tế còn có lí do bảo vệ môi trường. Các chất xúc tác đã sử dụng là một nguồn chất độc, đặc biệt các kim loại nặng, có thể gây ô nhiễm các nguồn nước, cho nên việc tàng trữ chúng là một vấn đề phải lưu tâm của các quốc gia.

Câu hỏi

1. Nêu những đặc điểm của phản ứng xúc tác dị thể.

2. Trong một chất xúc tác hỗn hợp thường có những thành phần gì ? Chức năng của mỗi thành phần ?

3. Nêu những điểm cơ bản của thuyết đa vị về xúc tác dị thể. Những nhược điểm của thuyết này.

4. Nội dung của thuyết lớp biên về hấp phụ hóa học.

5. Lí thuyết electron của Vonkenstein về xúc tác bán dẫn. Những nhược điểm của thuyết này.

6. Áp dụng thuyết trường tinh thể và trường phối tử để giải thích hoạt tính xúc tác của bề mặt.

7. Hãy so sánh các chất xúc tác đồng thể, dị thể, xúc tác phức và xúc tác enzim.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Кондратьев В. Н., Кинетика химических газовых реакций. М. 1958.
2. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики, М. 1974.
3. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и Катализ, М. 1974.
4. Ройтер В. А., Введение в Теорию кинетики и Катализа. Киев, 1962.
5. Ерёмин Е. Н., Основы химической кинетики, М. 1976
6. Семёнов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М. 1958.
7. Frost A.A., Pearson R.G., Kinetics and Mechanism, La Habana, 1968.
8. Eyring H., Eyring E. Modern Chemical Kinetics, N.Y., 1963.
9. Laidler K., Chemical Kinetics, 1965.
10. Laidler K., Reaction Kinetics, Vol 1 and 2, 1963.
11. Ashmore, Principles of Reaction Kinetics, 1965.
12. Turro, Molecular Photochemistry, 1965.
13. Calvert J., Photochemistry, 1966.
14. Depuy C., Molecular Reactions and Photochemistry, 1988.
15. Теренин А. Н., Фотоника Молекул красителей и родственных органических соединений, М. L., 1967
16. Гаммет П., Основы физической органической химии (dịch từ tiếng Anh), М., 1972.
17. Laidler K.J., The Chemical Kinetics of Enzyme Action, Oxford, 1958.
18. Nakamura, Principles and Application of Homogeneous Catalysis, 1983.
19. Masters, Homogeneous transition metal catalysis, 1983.
20. Gates B.C., Katzer J.R., Schmit G.C.A., Chemistry of Catalytic Processes, Mc. Graw - Hill, Inc., 1979.
21. Gates B.C., Catalytic Chemistry, Wiley, N.Y., 1992.
22. Bregeault J.M., Catalyse homogène par les complex des métaux de transition, Paris, 1992.
23. Henrici-Olivé G., Olivé S., Coordination and Catalysis, N.Y. 1977.
24. Франк - Каменецкий Д. А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., 1967.

25. Саттерфилд, Массопередача в гетерогенном катализе (dịch từ tiếng Anh), М. 1976

26. Волькенштей Ф. Ф., Электронная теория катализа на полупроводниках, М., 1960

27. Иоффе И. И., Письмен Л. М., Инженерная химия гетерогенного катализа, Ленинград, 1972.

28. Киперман Л., Основы химической кинетики в гетерогенном катализе, М. 1979

29. Боресков Г. К., Гетерогенный ктализ, М. 1986

30. Thomas J.M., Thomas W.J., Introduction to the principles of heterogeneous catalysis, N.Y., 1967.

31. Thomas J.M., Thomas J.W., Principles and Practices of heterogeneous catalysis, Wiley, 1996.

32. Leach B., Applied industrial catalysis, vol 1 and 2, Academic Press, 1983.

33. Танабе К., Катализаторы и Каталитические процессы, М. 1993.

34. Киселева Е. В., Каретников Г. С. ... Сборник примеров и задач по физической химии, М., 1970

35. Лобовиц Л., Аренне Д., Задачи по физической химии с решениями, М., 1972

36. Metz C.R., 2000 solved problems in physical Chemistry (Schaum's series), Mc. Graw-Hill, Inc., 1990.

37. Dechaux Problèmes de cinetique chimique, solutions détaillées, Paris, 1980.

38. Imelik B., Vedrine J., Les techniques physiques d'étude des catalyseurs, Technip, Paris, 1988.

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập lần đầu :
NGUYỄN VĂN THOẠI

Biên tập tái bản :
NGUYỄN BÍCH LAN

Trình bày bìa :
NGUYỄN MINH HIỀN

Sửa bản in:
PHÒNG SỬA BÀI (NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC)

Chế bản:
PHÒNG CHẾ BẢN (NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC)

HÓA LÍ - TẬP III

Mã số: 7K287T6 -DAI

In 1.000 cuốn, khổ 19 x 27 cm, tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà Nội.

Số xuất bản : 04 - 2006/CXB/124 - 1860/GD.

In xong và nộp lưu chiểu Quý II năm 2006.

Giá : **33.500đ**